

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 4405

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Claire LEVY née MANNHEIM

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

Spectres optiques fondamentaux (dans l'Infrarouge) des lames minces de carbone formées par sublimation du graphite. Effets des traitements thermiques.

Soutenue le 23 Juin 1970 devant la Commission d'examen :

MM.

J. Wyart

Président

J. Uebersfeld

Examineurs

A. Herpin

G. Emschwiller

J. Mering

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 4405

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Claire LEVY née MANNHEIM

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

Spectres optiques fondamentaux (dans l'Infrarouge) des lames minces de carbone formées par sublimation du graphite. Effets des traitements thermiques.

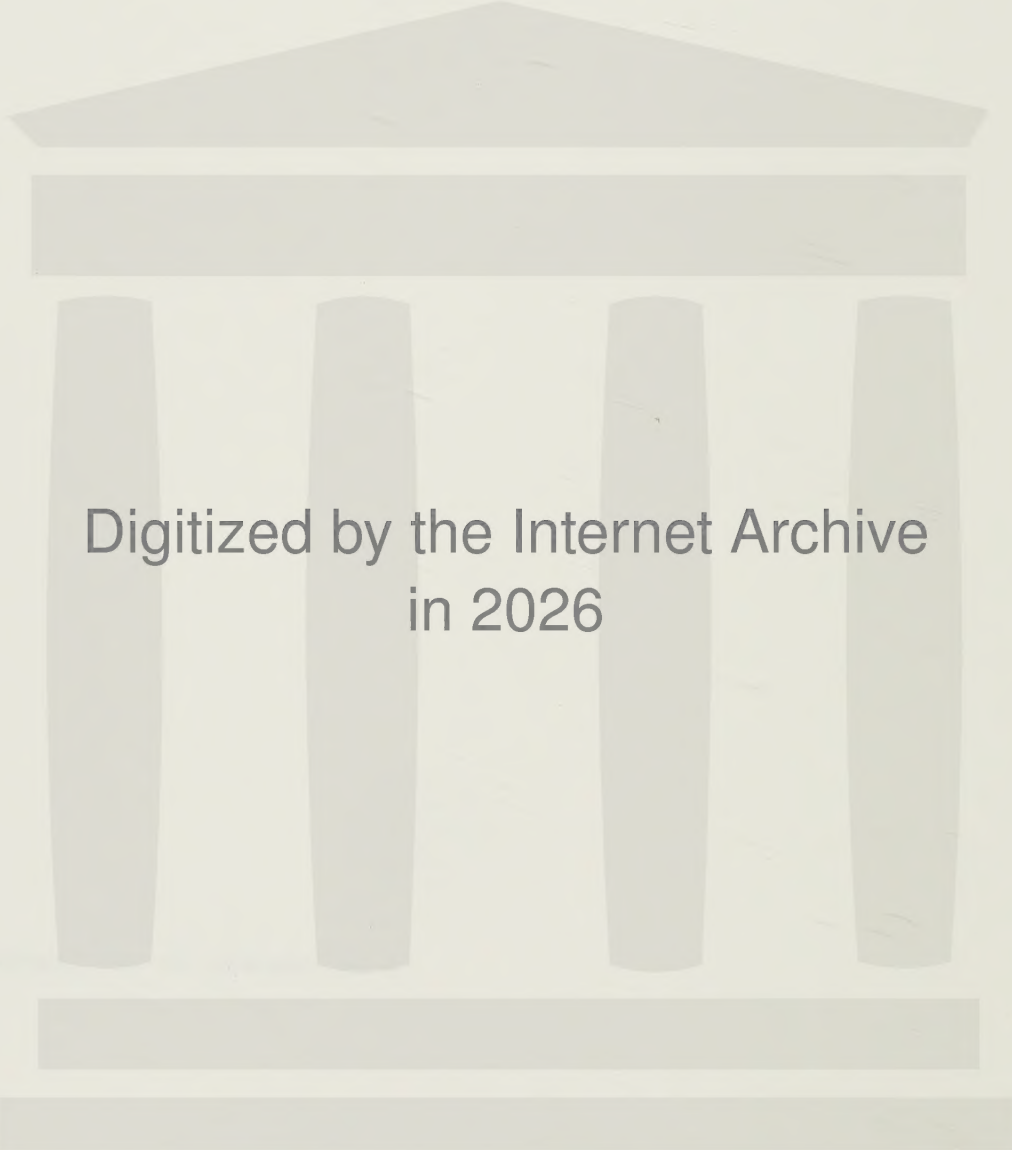
Soutenue le 23 Juin 1970 devant la Commission d'examen :

MM. J. Wyart *Président*

J. Uebersfeld
A. Herpin
G. Emschwiller
J. Mering *Examineurs*



A la mémoire de mon Grand-père



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551512_0005

Je présente mes remerciements les plus respectueux à Monsieur le Professeur J. Wyart, Membre de l'Institut, de bien vouloir présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. Uebersfeld pour avoir trouvé le temps de juger ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur A. Herpin pour avoir parrainé et suivi cette étude.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur J. Méring, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour tous les conseils qu'il m'a donnés au cours des nombreux entretiens que nous avons eus durant cette étude. Je lui dois encore plus : en travaillant sous ses directives, j'ai appris qu'aucune difficulté ne doit détourner le chercheur du problème à résoudre et j'ai compris que, malgré la hâte ressentie parfois de passer à une étape suivante, aucun problème ne doit être laissé de côté avant d'avoir été étudié sous tous les aspects possibles.

J'ai aussi pu me rendre compte, en travaillant dans son équipe, de l'intérêt de pouvoir faire appel à des techniques nombreuses et variées pour pouvoir cerner tous les aspects d'une question : au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion de faire appel à la compétence de chacun et en particulier à celle de Madame H. Estrade et à celle de Monsieur M. Crespin; je tiens à exprimer aussi mes remerciements à Madame A. Oberlin, Mademoiselle D. Beaudet, Messieurs M. Oberlin et L. Gatineau.

Tous mes remerciements vont aussi à Monsieur J. Maire qui m'a fait profiter de sa compétence à plusieurs reprises.

La réalisation matérielle de ce travail n'a été possible que grâce à l'hospitalité reçue auprès de Monsieur le Professeur G. Emschwiller, dans son laboratoire de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris. Je tiens à lui dire ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a donné et pour toutes les facilités qu'il m'a permis d'obtenir au sein de son équipe.

J'adresse mes remerciements à tous ses collaborateurs, en particulier à Madame J. Robert et à Monsieur C. Troyanowsky, à Mademoiselle L. Mordant et à Monsieur R. Curty, pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus. Tous mes remerciements vont aussi au personnel du liquéfacteur, à celui de l'atelier ainsi qu'à celui de la bibliothèque, à qui j'ai souvent fait appel.

Au début de ce travail, j'ai été initiée aux techniques de l'Infrarouge par Monsieur L. Henry et je le remercie pour tous les conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie Mademoiselle D. Leidervarger et Monsieur R. Peilleron pour le soin avec lequel ils ont réalisé l'exécution matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u>	<u>Pages</u>
I A - La sublimation du graphite.	1
I B - Spectres optiques fondamentaux des solides.	5
I C - Transitions électroniques.	10
I C 1. Transitions interbandes.	10
I C 2. Effet des porteurs libres. Transitions intrabandes.	12
I C 3. Moyens d'identification des contributions des transitions interbandes et des transitions intrabandes.	15
I D - Propriétés optiques du graphite.	20
I D 1. Calculs théoriques.	20
I D 2. Résultats expérimentaux de Taft et Philipp.	22
I D 3. Résultats expérimentaux d'Ergun et de ses collaborateurs.	26
<u>CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE</u>	30
II A - Préparation et traitement des échantillons.	30
II A 1. Préparation des lames par sublimation du graphite.	30
II A 2. Mesure des épaisseurs des lames de carbone.	33
II A 3. Traitement thermique des lames.	36

	Pages
II B - Mesures spectrographiques .	37
II B 1. Le spectrographe .	37
II B 2. Mesure des indices de réfraction et d'extinction .	38
II C - Diagrammes de diffraction .	49
II D - Résonance paramagnétique électronique .	49
CHAPITRE III - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	51
III A - Mesures optiques .	51
III A 1. Lames de carbone déposées à froid .	51
III A 2. Effet des traitements thermiques .	59
III A 3. Lames de carbone traitées dans le vide à 600°C .	61
III A 4. Lames de carbone traitées dans le vide à 900°C .	68
III A 5. Mesures à très basse température .	74
III B - Diffraction des rayons X .	76
III C - Résonance paramagnétique électronique .	81
CHAPITRE IV - <u>DISCUSSION</u>	
IV A - Forme spectrale de la conductivité σ (absorption) .	87
IV A 1. Lames de carbone déposées à froid .	87
IV A 2. Effet des traitements thermiques à 600°C et à 900°C .	89

	Pages
IV B - Forme spectrale de la composante réelle ϵ_1 de la constante diélectrique.	92
CHAPITRE V - <u>CONCLUSIONS</u>	104
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	108
<u>TABLE DES MATIERES</u>	

CHAPITRE I - INTRODUCTION

I A - La sublimation du graphite

Lorsqu'un morceau de graphite est porté à une température dépassant 3000°C, dans le vide, il se sublime.

La vapeur produite est formée essentiellement d'atomes C et de groupes C_2 et $C_3^{(1)}$. Il s'agit donc d'une vapeur formée de radicaux libres.

Cette vapeur ne reconstitue par condensation le graphite qu'à condition de se déposer sur une surface portée à une température approchant de 3000°C.

Lorsque la condensation a lieu sur une surface froide, celle-ci se recouvre d'un film homogène dont les propriétés sont très différentes de celles du graphite.

Les films obtenus sont transparents jusqu'à des épaisseurs de 3000 Å : cette transparence est celle d'un verre teinté en gris-marron.

L'examen par diffraction des électrons et des rayons X (voir chap. III,B) montre que ces films sont formés d'éléments de couches carbonées planes à structure hexagonale de faible diamètre, orientées à peu près parallèlement à la surface de dépôt.

On peut donc dire que la sublimation sous vide suivie de condensation sur une surface froide a produit une "dégraphitisation" (dépolymérisation) du graphite.

Lorsqu'une de ces lames est soumise à un traitement thermique dans le vide, ses propriétés changent brutalement : la transparence s'atténue fortement en même temps que la surface de la lame prend un aspect nettement métallique.

La diffraction des rayons X indique une certaine réorganisation de la substance; celle-ci sera précisée dans le paragraphe III B.

Mais il faut reconnaître que cette réorganisation est moins spectaculaire que la variation des propriétés optiques.

La variation des propriétés optiques des lames apporte donc un moyen très sensible d'étude des effets de traitement thermique.

Le travail présenté a pour objet cette étude dans le domaine de l'infrarouge.

Nous devons faire à ce propos les remarques suivantes :

a) du fait de la nature covalente des liaisons C-C, le graphite et les carbones ne présentent aucune bande de vibration dans le domaine de l'infrarouge.

Toutes les propriétés optiques du graphite et des carbones dans le domaine s'étendant de l'infrarouge aux rayons X sont liées uniquement aux transitions électroniques.

b) Notre choix du domaine de l'infrarouge est donc dicté par l'intérêt que présentent les transitions électroniques de faible énergie : celles-ci se produisent entre les bandes II de valence et de conduction, et la structure de ces bandes est très sensible à l'état structural d'un carbone.

Les transitions d'énergie plus élevée (visible et ultra-violet) dépendent d'une manière moins sensible de l'état structural d'un carbone⁽²⁾ (par exemple, degré de graphitisation).

c) Les carbones et le graphite présentent une très forte anisotropie optique. De ce fait, toute étude optique est rendue impossible sur un échantillon polycristallin désorienté : l'anisotropie des particules orientées au hasard produit une très forte diffusion de la lumière qui masque complètement tous les effets de transmission et de réflexion.

L'étude optique n'est possible que sur des échantillons présentant une forte orientation des plans des couches carbonées. C'est pour cette raison que les études des propriétés optiques du graphite - peu nombreuses⁽²⁾⁽⁴⁾ - ont été effectuées sur des monocristaux.

La seule forme bien orientée et optiquement homogène (ne produisant pas de diffusion) de carbone non graphité est jusqu'à présent obtenue par la condensation de graphite sublimé. C'est

pour cette raison que nous nous sommes attachés à l'étude
optique des lames produites par sublimation du graphite
dans le vide.

Nous disposons ainsi d'un modèle de carbone orienté non gra-
phité dont les propriétés optiques peuvent être utilement
comparées à celles du graphite.

I B - Spectres optiques fondamentaux des solides.

Nous désignerons par le terme "spectres fondamentaux" les variations avec la fréquence ω incidente des deux composantes réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique complexe :

$$\overline{\epsilon} = \epsilon_1 + i \epsilon_2$$

ϵ_1 est relié à la polarisabilité α du milieu par la relation :

$$\epsilon_1 = 1 + 4 \pi \alpha$$

ϵ_2 est relié à la conductivité σ par la relation :

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$$

(la fréquence ω est en réalité la pulsation $\omega = 2 \pi \nu$,

l'énergie d'un photon étant $\hbar \omega$)

Soit η le coefficient d'absorption défini par l'équation :

$$\frac{\partial W}{\partial x} = - \eta W$$

où W est la densité moyenne d'énergie dans le faisceau unidirectionnel et x la longueur de parcours dans le milieu absorbant. η mesure la fraction de photons disparaissant par unité de parcours dans la matière traversée.

On démontre facilement⁽³⁾ la relation :

$$(1) \quad \eta = \frac{4\pi\sigma}{c}$$

où c est la vitesse de la lumière.

On voit que la conductivité σ s'identifie - au facteur

$\frac{4\pi}{c}$ près - au coefficient d'absorption et la variation spectrale de σ reproduit le spectre d'absorption.

Les quantités ϵ_1 , ϵ_2 et σ sont en général des tenseurs qui ne se réduisent à des scalaires que dans les systèmes isotropes.

Le graphite et les lames de carbone fortement orientées sont des milieux uniaxes, avec l'axe optique perpendiculaire au plan des couches carbonées.

Si l'étude optique de ces corps se limite à la propagation d'un faisceau perpendiculaire au plan des couches (incidence normale), le système peut être considéré comme isotrope dans le plan des couches et les grandeurs ϵ_1 , ϵ_2 et σ sont encore des scalaires caractérisant les propriétés optiques transverses.

La plupart des études sur le graphite⁽²⁾⁽⁴⁾ sont essentiellement limitées à cette incidence normale. Il en est de même dans notre étude des lames de carbone.

Dans la suite du texte, nous ne ferons usage que de ϵ_1 , ϵ_2 et σ - grandeurs scalaires.

ϵ_1 et ϵ_2 ne sont pas indépendantes l'une de l'autre et sont reliées par la transformation de Kramers-Kronig⁽⁵⁾ :

$$(2) \quad \epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega) \omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

où P signifie "la valeur principale de l'intégrale".

On voit que $\epsilon_1(\omega_0)$ peut être calculé à condition de connaître $\epsilon_2(\omega)$ dans un très large domaine de fréquences couvrant le proche infrarouge, le visible et l'ultra-violet.

Soit $\bar{n}$ l'indice de réfraction complexe :

$$\bar{n} = n + ik.$$

De la relation fondamentale :

$$\bar{\epsilon} = \bar{n}^2$$

on déduit :

$$(3) \quad \begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \end{cases}$$

On voit que ϵ_2 est toujours positif; ϵ_1 peut être négatif. Les domaines spectraux de ϵ_1 fortement négatif correspondent à un pouvoir réflecteur élevé.

Nous appellerons k l'indice d'extinction.

Certains auteurs l'appellent "indice d'absorption". Ce terme nous paraît inadéquat car k peut être élevé sans qu'il y ait

absorption de photons : il suffit d'évoquer le cas limite de $n = 0$.

Dans ce cas, $\sigma = 0$ et l'absorption est nulle. k étant différent de 0, ϵ_1 est négatif. Si le solide est suffisamment épais, on observe une réflexion totale.

En effet, pour un corps d'épaisseur suffisante, le coefficient de réflexion R est donné par :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

qui tend vers l'unité quand n tend vers 0.

Ce cas est celui des conducteurs électroniques parfaits.

Il peut paraître paradoxal que la conductivité "optique"

σ soit nulle dans les bons conducteurs. Il s'agit en fait du cas limite de "l'effet de peau" connu en hyperfréquences : il n'y a pas d'absorption parce que la radiation ne pénètre pas dans le milieu.

D'une manière générale, k traduit l'affaiblissement du faisceau à la fois par l'absorption et par la réflexion. Lorsque le système est optiquement homogène (domaines d'hétérogénéité de dimensions très inférieures à la longueur d'onde), la réflexion est spéculaire.

Pour terminer ce paragraphe, nous pouvons ajouter les relations inverses des relations (3) :

$$n^2 = \frac{\epsilon_1}{2} + \left(\left(\frac{\epsilon_1}{2} \right)^2 + \left(\frac{2\pi\sigma}{\omega} \right)^2 \right)^{1/2}$$
$$k^2 = -\frac{\epsilon_1}{2} + \left(\left(\frac{\epsilon_1}{2} \right)^2 + \left(\frac{2\pi\sigma}{\omega} \right)^2 \right)^{1/2}$$

On voit qu'en général, les milieux ne sont pas parfaitement transparents ($k \neq 0$), ni parfaitement réfléchissants ($n \neq 0$) .

I C - Transitions électroniques

I C 1. Transitions interbandes

Dans le cas d'un corps cristallisé σ_b et ϵ_{1b} sont donnés par les relations de Kramers-Heisenberg (l'indice b désignant les grandeurs liées aux transitions interbandes) :

$$\sigma_b = \sum_{\gamma\gamma', K} \frac{\pi e^2}{2m} f_{\gamma\gamma', (K)} \cdot \delta [\omega_{\gamma\gamma', (K)} - \omega] \quad (5)$$

$$\epsilon_{1b} - 1 = \sum_{\gamma\gamma', K} \frac{4 \pi e^2}{m} \frac{f_{\gamma\gamma', (K)}}{\omega_{\gamma\gamma', (K)}^2 - \omega^2}$$

Les indices γ et γ' se réfèrent à deux bandes électroniques de la zone de Brillouin entre lesquelles s'opère la transition.

K est un vecteur issu de l'origine de la zone de Brillouin (espace réciproque) et

$$\omega_{\gamma\gamma', (K)} = \frac{E_{\gamma'} - E_{\gamma}}{\hbar}$$

où E_{γ} et $E_{\gamma'}$ représentent les niveaux d'énergie correspondant aux deux points de la zone entre lesquels s'opère la transition.

e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

$f_{\gamma\gamma', (K)}$ est la force d'oscillateur correspondant à cette transition et est donnée par la relation :

$$(6) \quad f_{\gamma\gamma'}(K) = \frac{2}{\hbar m} \frac{|\langle \psi_{\gamma}(K) | \vec{\mu} \cdot \vec{p} | \psi_{\gamma'}(K) \rangle|^2}{\omega_{\gamma\gamma'}(K)}$$

Dans cette expression, $\psi_{\gamma}(K)$ et $\psi_{\gamma'}(K)$ sont les fonctions d'onde de Bloch correspondant à des points de la zone de Brillouin entre lesquels s'opère la transition.

$\vec{\mu}$ est le vecteur unité parallèle au vecteur polarisation du photon et $\vec{p}$ est l'opérateur de la quantité de mouvement.

On montre⁽³⁾ que $f_{\gamma\gamma'}$ n'est différent de zéro que pour les transitions verticales dans le système des zones de Brillouin réduites (voir schéma de la figure 1).

On voit que σ_b peut être calculé lorsqu'on connaît la structure électronique du solide (fonctions d'onde de Bloch et structure de zone).

Ajoutons que l'expression de ϵ_{1b}^{-1} équivaut à une transformation de Kramers-Kronig de σ_b .

Lorsque la structure électronique du solide est mal connue, l'étude de $\sigma_b(\omega)$ et de $\epsilon_{1b}(\omega)$ ne peut permettre qu'une discussion qualitative de la forme des bandes.

I C 2. Effet des porteurs libres. Transitions intrabandes.

Lorsque tous les états représentés par les bandes de valence sont entièrement occupés par les électrons des deux spins, l'interaction entre la radiation électromagnétique et le cristal est entièrement décrite par les expressions (5) et (6) : les propriétés optiques ne dépendent que des transitions interbandes.

Il n'en est plus de même lorsque le solide comporte des porteurs libres :

- électrons libres (cas de la présence d'électrons dans la bande de conduction) .
- trous positifs libres (déficit d'électrons dans la bande de valence).

La présence de porteurs libres introduit un terme additionnel dans les expressions de σ et de ϵ_1 , que nous désignerons par l'indice f.

Ces termes additionnels sont donnés par la théorie classique de Drude-Zener⁽³⁾ :

$$(7) \left\{ \begin{array}{l} \sigma_f = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{4\pi N_o e^2}{m} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \\ \epsilon_{1f} - 1 = - \frac{4\pi N_o e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} = - \omega_p^2 \cdot \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \end{array} \right.$$

N_o est le nombre effectif des porteurs libres par unité de volume.

τ est le temps moyen entre deux collisions successives de l'électron (ou du trou) avec les singularités telles que les phonons et les défauts de structure (temps de relaxation).

ω_p est la fréquence de plasma :

$$(8) \quad \omega_p = \frac{4\pi N e^2}{m}.$$

On peut faire les remarques suivantes :

- a) l'expression de σ_f est équivalente à une bande d'absorption présentant un maximum à la fréquence nulle; la largeur à mi-hauteur de cette bande est égale à $\frac{1}{2\pi\tau}$.

Dans les bons conducteurs où τ est grand, la bande à l'origine est fine et l'absorption est nulle dans tout le domaine spectral exploré.

- b) les porteurs libres imposent un signe négatif à ϵ_{1f} qui change de signe au voisinage de $\omega = \omega_p$. La valeur absolue de ϵ_{1f} décroît quand la fréquence croît.

- c) τ est généralement fonction de la fréquence. Dans le cas où τ reste assez grand, les formules (7) se simplifient et prennent la forme :

$$(9) \quad \begin{cases} \sigma_{1f} = 0 \\ \epsilon_{1f} - 1 = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{cases}$$

d) Dans le cas où $\frac{1}{\tau}$ ne peut pas être négligé, mais où il est possible d'admettre que τ varie peu au voisinage de la fréquence nulle, on peut se servir de l'expression :

$$(10) \quad \sigma_0 = \frac{1}{4\pi} \omega_p^2 \tau$$

où σ_0 est la conductivité électrique à la fréquence nulle.

L'expression (7) de σ_f devient :

$$(11) \quad \sigma_f = \left(\frac{\omega_p^2}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\omega^2}$$

On voit que la conductivité optique est inversement proportionnelle à la conductivité électrique à la fréquence nulle. Elle décroît rapidement quand la fréquence croît.

La théorie de l'interaction de la lumière avec les porteurs libres a été reprise par les méthodes de la mécanique quantique.

Dans la conception quantique, l'incidence d'un photon produit une transition le long de la bande (fig. 1) lorsque cette bande présente des états vacants. Cette transition est désignée par le terme de "transition intrabande".

Comme la transition n'est pas verticale dans la zone de Brillouin, il n'y a pas d'absorption de photons mais réémission d'un photon de même fréquence, équivalent au phénomène de réflexion.

L'absorption n'intervient que dans la mesure où les collisions interviennent ($\frac{1}{\tau}$ non négligeable).

Les formules (7), (8) et (9) se conservent dans la théorie quantique mais la masse m de l'électron doit être remplacée par la masse effective définie par⁽³⁾ :

$$(12) \quad \frac{1}{m_a} = \frac{1}{3h^2} \cdot \Delta_K E(K)$$

Les mesures effectuées sur quelques métaux simples ont permis de vérifier les formules (7) mais ont conduit à adopter pour m_a des valeurs quelque peu différentes de la masse effective mesurée par d'autres méthodes. Il est donc préférable de désigner m_a par le terme "masse optique"⁽⁶⁾.

I C 3. Moyens d'identification des contributions des transitions interbandes et des transitions intrabandes.

Les données expérimentales fournissent :

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_f$$

$$\epsilon_l = \epsilon_{lb} + \epsilon_{lf}$$

Il peut être intéressant d'opérer une estimation séparée des deux contributions.

- a) La présence du terme σ_f dans la valeur de la conductivité σ se traduit nécessairement par une branche décroissante de la forme donnée par la formule (11) au voisinage de $\omega = 0$.
- L'absence d'une telle branche permet d'écrire $\sigma_f = 0$ et d'attribuer toute l'absorption aux transitions interbandes.
- b) Si les valeurs de σ_b sont déterminées sur un large domaine spectral, la transformation de Kramers-Kronig permet de calculer ϵ_{1b} et d'obtenir par différence ϵ_{1f} .
- c) Dans le cas où la transformation de Kronig-Kramers n'est pas possible, mais où les valeurs de ϵ_1 sont fortement négatives dans le domaine infrarouge et décroissantes en valeur absolue à partir de $\omega = 0$, on peut affirmer, d'après ce qui précède, la contribution des porteurs libres à la polarisabilité.

Dans ce cas, ϵ_{1b} peut être utilisé comme un terme correctif faible, tout au moins dans les fréquences faibles. On peut estimer sa grandeur approximative d'après la forme de σ_b : dans tous les cas où σ_b ne présente pas de maxima importants dans le domaine infrarouge, on peut affirmer que ϵ_{1b} est positif dans tout le domaine.

Remarque :

On peut remarquer que l'équation de Drude-Zener (7) n'est autre chose que le résultat de la transformation de Kramers-Kronig d'une bande d'absorption située au voisinage de la fréquence

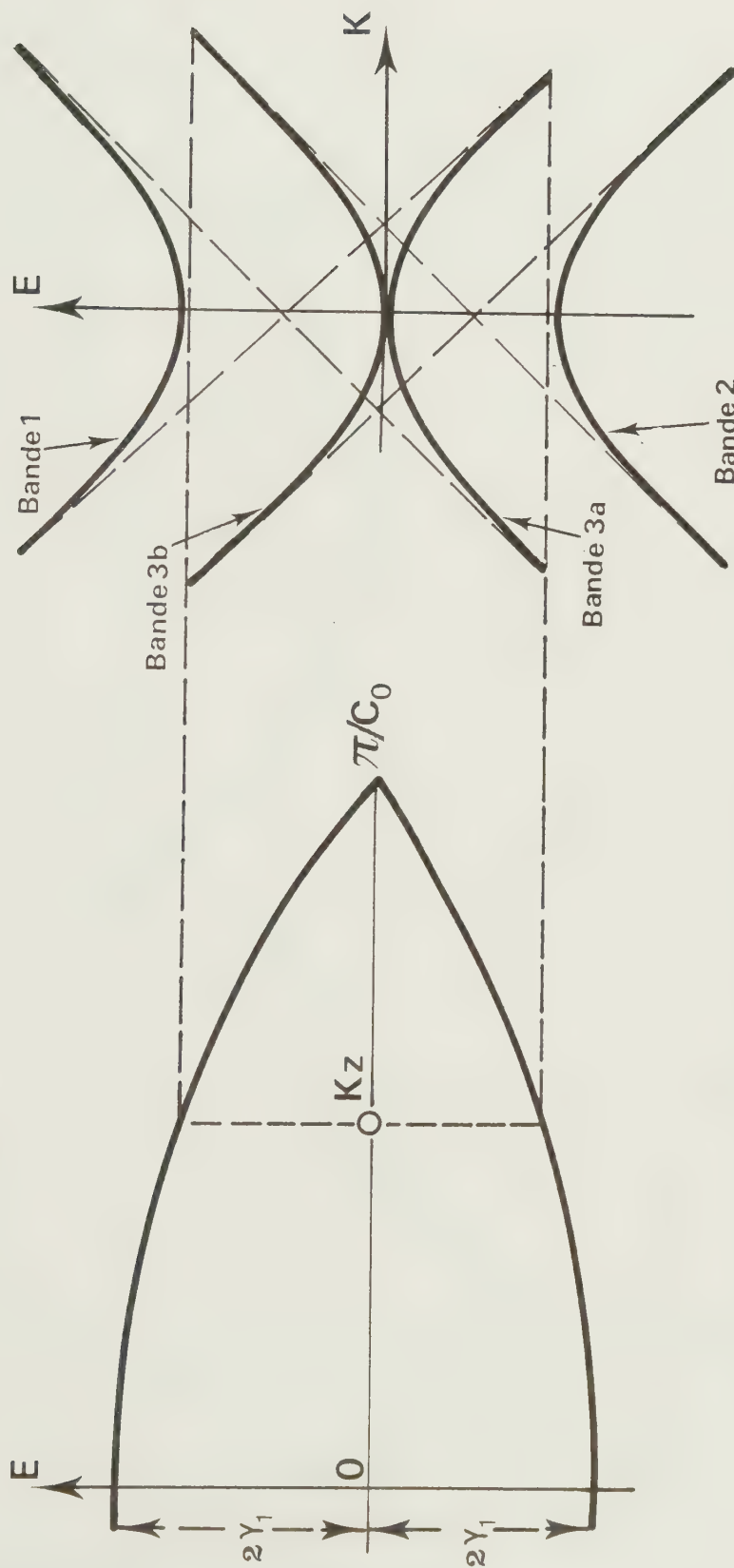


Fig. 1 - Schéma simplifié des bandes du graphite (W.S. Boyle et P. Nozières⁽⁸⁾).
 Les quatre bandes II du graphite près d'un coin de la zone de Brillouin.
 La figure de gauche montre la séparation des bandes dans la direction
 de l'axe hexagonal. La figure de droite montre la variation de l'énergie
 dans le plan de l'hexagone.

nulle. Cela veut dire que, lorsqu'on applique cette transformation à des données expérimentales fournissant par exemple $\sigma(\omega)$, les valeurs de ϵ_1 obtenues n'incluent le terme ϵ_{1f} que dans la mesure où $\sigma(\omega)$ est connue jusqu'au domaine de fréquence nulle.

Dans tous les cas où le domaine spectral étudié est tel qu'il ne fait apparaître sur la courbe $\sigma(\omega)$ que les transitions interbandes, la transformation de Kramers-Kronig ne peut fournir que le terme ϵ_{1b} , à l'exclusion de la contribution des porteurs libres.

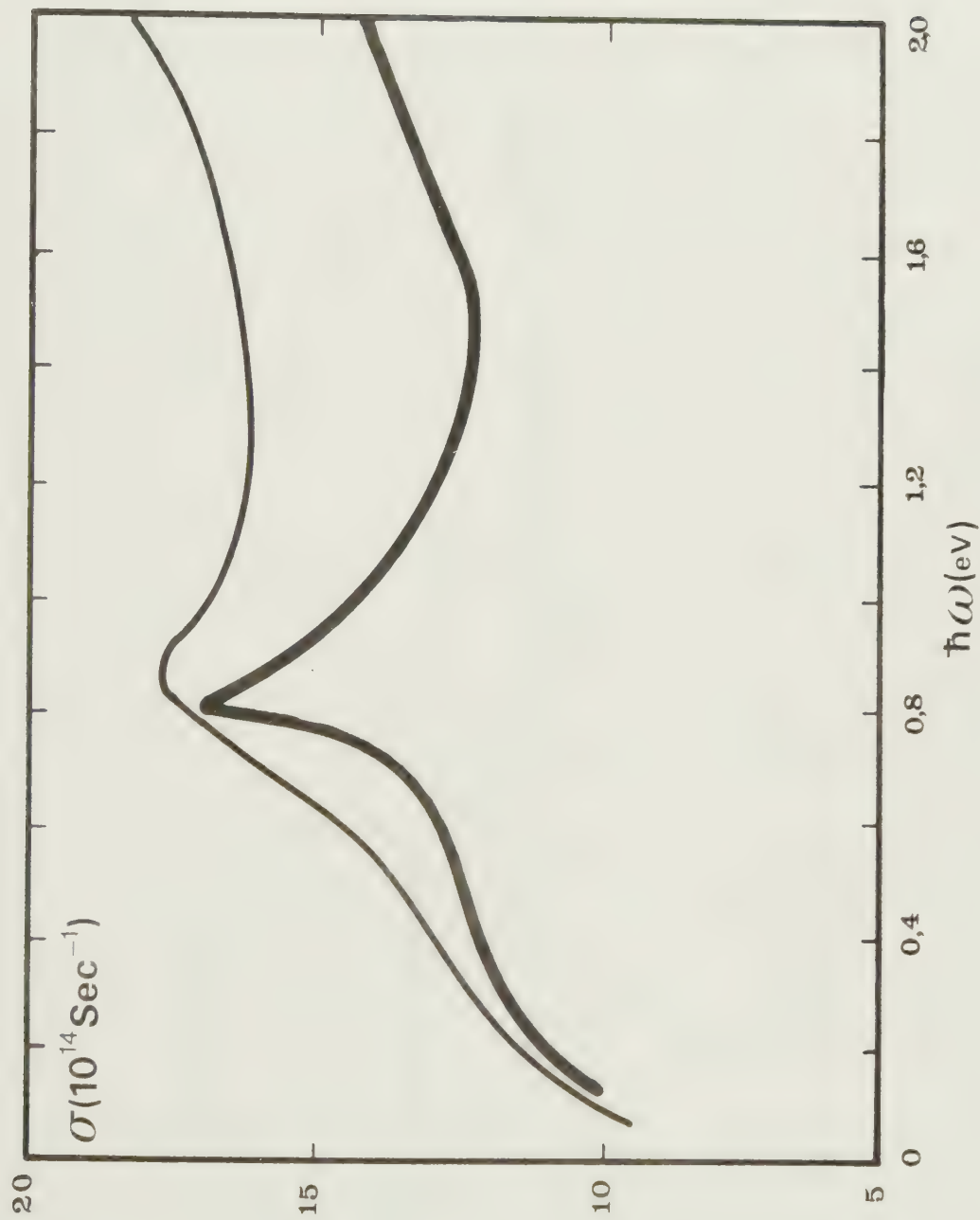


Fig. 2 - $\sigma = f(\hbar\omega)$ trait fin : résultats expérimentaux de Taft et Philipp⁽²⁾
 trait épais : résultats théoriques calculés avec $\gamma_1 = 0,4$ eV par
 Y. Ychikawa et K. Kobayashi⁽⁷⁾ pour le graphite.

I D - Propriétés optiques du graphite

I D 1. Calculs théoriques

Ces calculs ont été effectués par Y. Ychikawa et K. Kobayashi⁽⁷⁾.

Ces auteurs ont utilisé la structure de bandes simplifiée de W.S. Boyle et P. Nozières⁽⁸⁾ (Fig. 1).

La simplification consiste à négliger dans l'Hamiltonien effectif des électrons Π de Slonczewski-Weiss⁽⁹⁾ tous les termes d'interactions intercouches faibles tels que Δ , γ_2 , γ_3 , etc. et de ne garder que le terme d'interaction assez important γ_1 : ce terme correspond à l'intégrale de couplage entre deux atomes de carbone appartenant à deux couches premières voisines et se projetant l'un sur l'autre (distance intercouche la plus faible).

$\sigma_b(\omega)$ calculée par Ychikawa et Kobayashi à l'aide des formules de Kramers-Heisenberg est représentée sur la Fig. 2.

Le maximum faible de $\sigma_b(\omega)$ situé vers 0,8 eV comparé au maximum expérimental de E.A. Taft et H.R. Philipp⁽²⁾ permet d'estimer la valeur du terme γ_1 car la théorie montre que ce maximum correspond à la séparation maximale des bandes de la Fig. 1, égale à $2\gamma_1$.

La position de ce maximum conduit à donner à γ_1 la valeur de 0,4 eV en bon accord avec la valeur déduite de l'étude de la magnéto réflexion⁽¹⁰⁾.

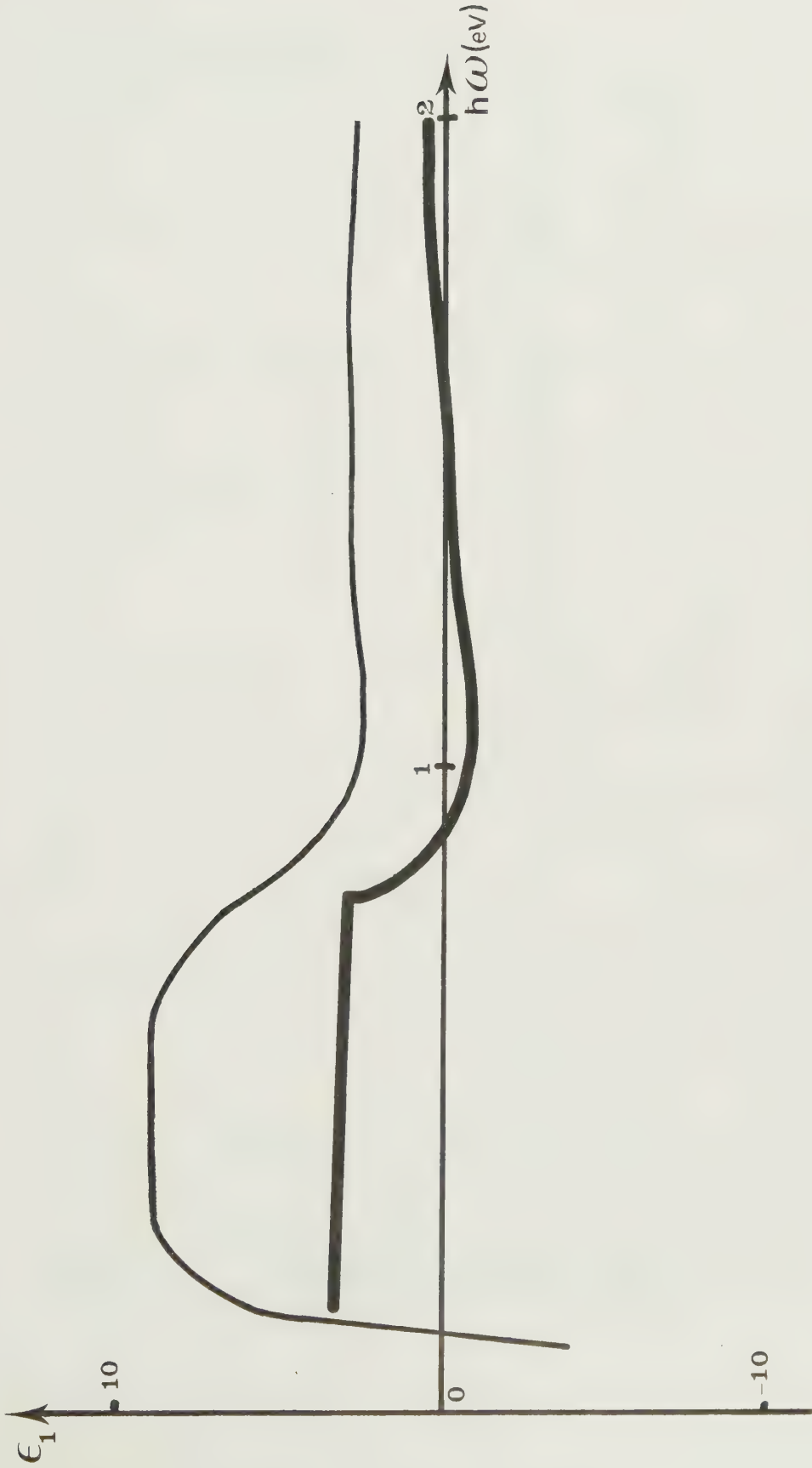


Fig.3- $\epsilon_1 = f(\hbar\omega)$ pour le graphite
trait fin : résultat expérimental de Taft et Philipp
trait épais : valeurs calculées d'après les données
de Y. Ychikawa et K. Kobayashi pour le
graphite avec $\gamma_1 = 0,4$ eV

Les données de Ychikawa et Kobayashi nous ont permis de calculer ϵ_{1f} (Fig. 3).

Le calcul de ces auteurs ne tient pas compte de la présence possible des porteurs libres.

I D 2. Résultats expérimentaux de E.A. Taft et H.R. Philipp.

Ces auteurs ont mesuré la réflectance d'une face fraîchement clivée d'un monocristal de graphite pour l'incidence normale.

Le domaine spectral exploré s'étend entre 0,03 eV et 26 eV (avec extrapolation jusqu'à 40 eV).

L'étendue du domaine spectral exploré leur a permis de calculer les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 en traitant les données de réflectance à l'aide de la transformation de Kramers-Kronig.

La Fig. 2 représente la courbe de σ dans le domaine de 0 à 2 eV: elle montre un accord assez satisfaisant avec les calculs de Ychikawa et Kobayashi. On remarque que la forme de la courbe expérimentale exclut la contribution des porteurs libres à σ .

La variation de ϵ_1 et de ϵ_2 sur l'ensemble du domaine spectral exploré est représenté sur la Fig. 4. On remarque que les porteurs libres se manifestent dans la branche négative de ϵ_1 au-dessous de 0,15 eV (voir aussi la Fig. 3).

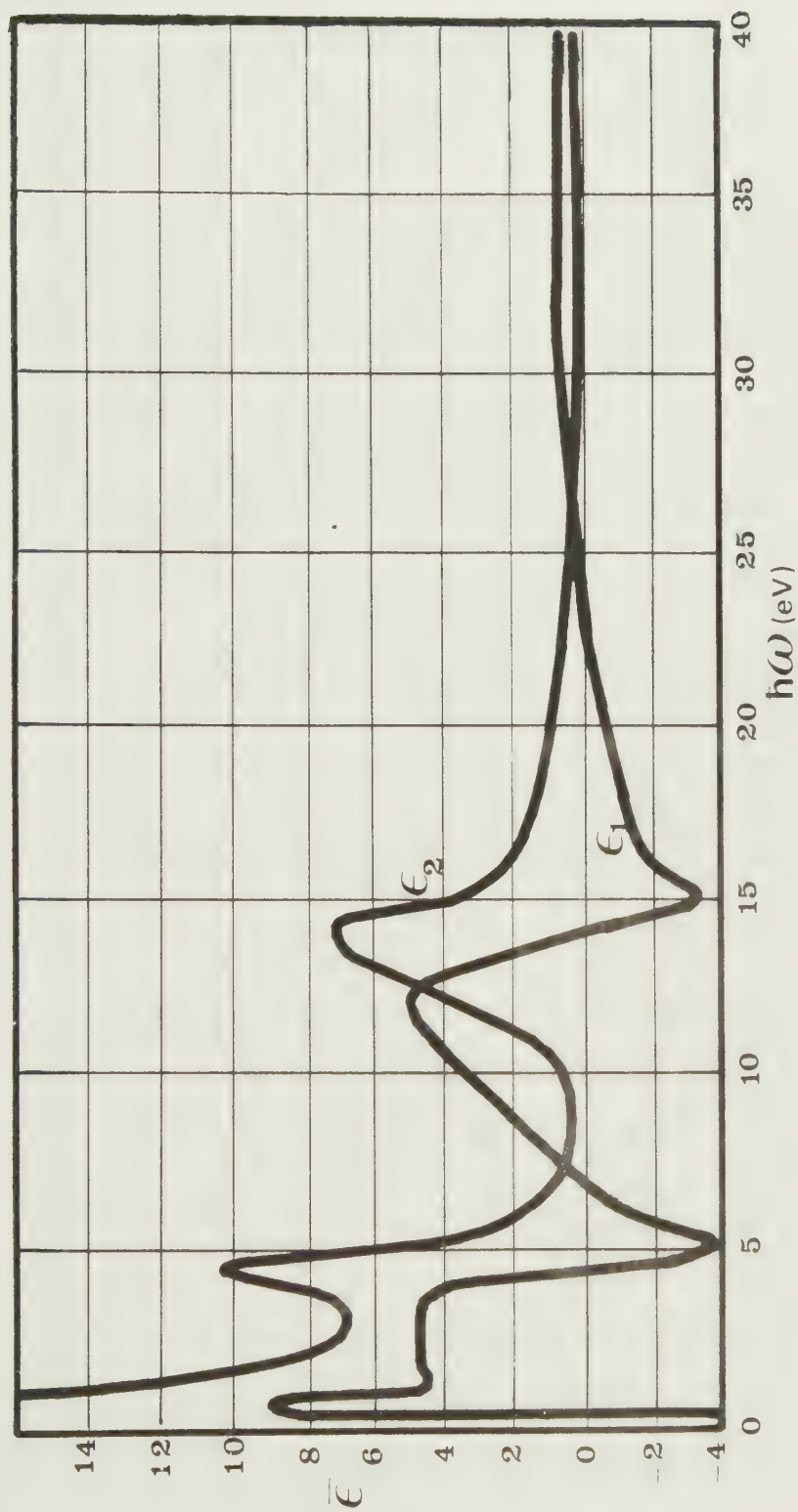


Fig. 4 - Variations de la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique $\bar{\epsilon}$ en fonction de E , obtenues par E.A. Taft et H.R. Philipp⁽²⁾ à partir de mesures de la réflectance d'un monocristal de graphite

On remarque aussi que ϵ_2 s'annule presque totalement au voisinage de 9 eV, marquant un domaine étroit de transparence du graphite.

La discussion des auteurs permet de montrer que la partie de la courbe située à gauche du domaine de transparence résulte de l'ensemble des transitions à partir des bandes II. La portion de courbe de ϵ_2 située à droite du domaine de transparence résulte de l'ensemble des transitions à partir des bandes σ .

Les résultats de Taft et Philipp leur ont permis de calculer la fonction caractéristique de perte d'énergie. Rappelons la signification de cette fonction : lorsqu'un faisceau monocinétique d'électrons rapides tombe sur une lame cristalline, il excite des courants longitudinaux connus comme courants d'oscillations de plasma.

Il résulte de cette interaction une perte d'énergie des électrons dont le spectre peut être représenté phénoménologiquement à l'aide des constantes optiques par la fonction⁽¹¹⁾ :

$$- \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} .$$

Cette fonction est représentée sur la fig. 5. Elle présente 2 pics de résonance de plasma qui ont peu de rapport avec le petit nombre de porteurs libres : le premier pic à 7 eV est

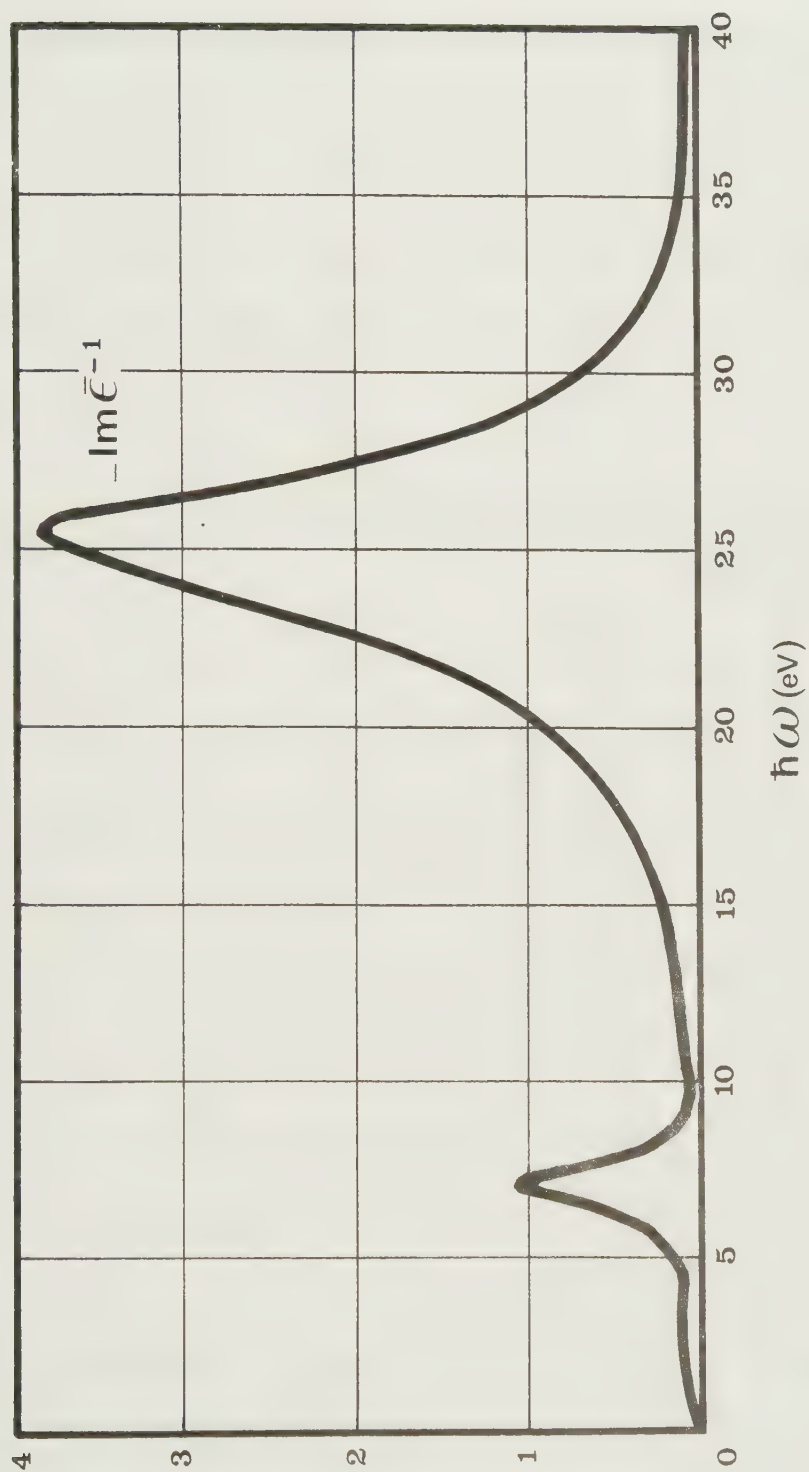


Fig. 5 - Fonction de perte d'énergie $-\text{Im} (\bar{\epsilon}^{-1})$ en fonction de l'énergie, calculée par E.A. Taft et H.R. Philipp à partir de mesures de la réflectance d'un mono-cristal de graphite.

associé avec les électrons π mais sa position est déplacée par l'influence des électrons σ ; le pic à 25 eV correspond à la résonance de l'ensemble des électrons de valence.

Ces résultats de Taft et Philipp sont en bon accord avec les résultats de mesures de pertes d'énergie dans les faisceaux électroniques⁽¹²⁾.

I D 3. Résultats expérimentaux de S. Ergun et de ses collaborateurs⁽⁴⁾

Yasinsky et Ergun ont mesuré la transmittance de lames minces obtenues par le clivage d'un monocristal de graphite.

Les mesures sont limitées au domaine infrarouge. L'inverse de la transmittance est représenté sur la Fig. 6.

Les épaisseurs des lames n'ayant pu être mesurées, il n'a pas été possible de calculer les paramètres optiques.

On peut remarquer toutefois que l'inverse de la transmittance présente un maximum à 0,8 eV, ce qui est en accord avec les résultats de Taft et Philipp.

Plus récemment, Ergun, Yasinsky et Townsend ont effectué des mesures de réflectance sur un monocristal de graphite dans le domaine compris entre 2 et 5,5 eV.

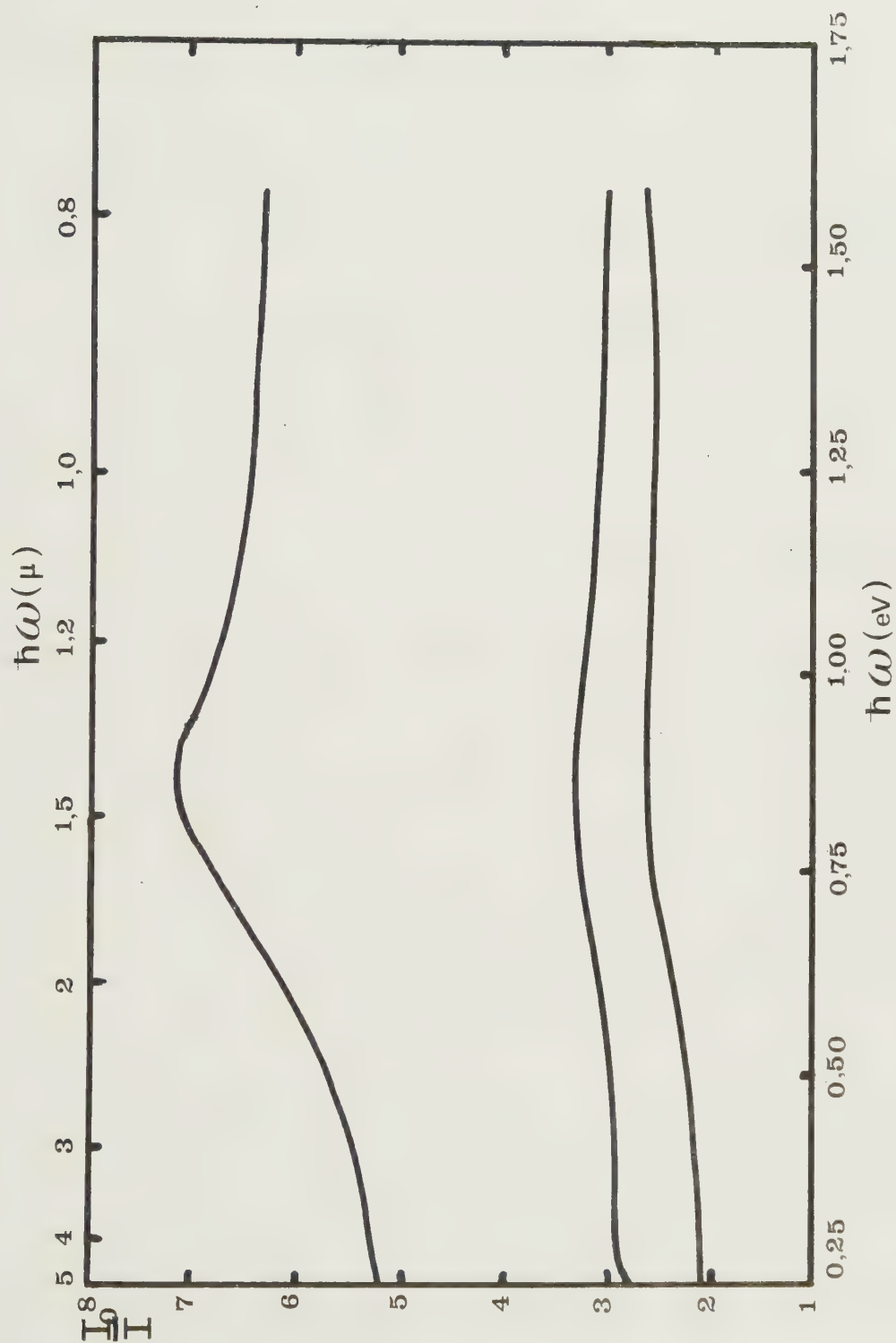


Fig. 6 - Inverse du spectre de transmittance de lames clivées ultra-minces de graphite d'épaisseurs décroissantes de haut en bas. Résultats obtenus par J.B. Yasinsky et S. Ergun(4).

Les indices n et k ont pu être déterminés séparément en utilisant deux milieux d'immersion différents.

Les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 calculées à l'aide de ces indices sont représentées sur la Fig. 7.

Ces résultats diffèrent peu de ceux de Taft et Philipp.

CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE

II A - Préparation et traitement des échantillons

II A 1. Préparation des lames par sublimation du graphite

Nous avons utilisé comme matière de départ pour la sublimation des barreaux de graphite polycristallin de haute pureté, à très faible teneur en gaz occlus (électrodes pour spectrographie, fabriquées par la Société le Carbone-Lorraine).

Ces barreaux ont un diamètre de 6 mm, une longueur de 120 mm.

L'extrémité d'un barreau est taillée au tour de façon à réduire son diamètre sur une courte longueur : nous préparons ainsi par réduction des mines de 1 mm de diamètre sur 2 mm de longueur, ou de 2 mm de diamètre sur 12 à 16 mm de longueur.

La première série de ces mines sert à préparer les films les plus minces (épaisseurs inférieures à 300 Å) et la deuxième série pour des épaisseurs plus grandes.

Un barreau taillé est monté coaxialement avec un barreau non taillé, l'extrémité de la mine s'appuyant au centre de la base du cylindre de 6 mm.

Le chauffage est produit par le passage d'un courant à travers les deux barreaux coaxiaux.

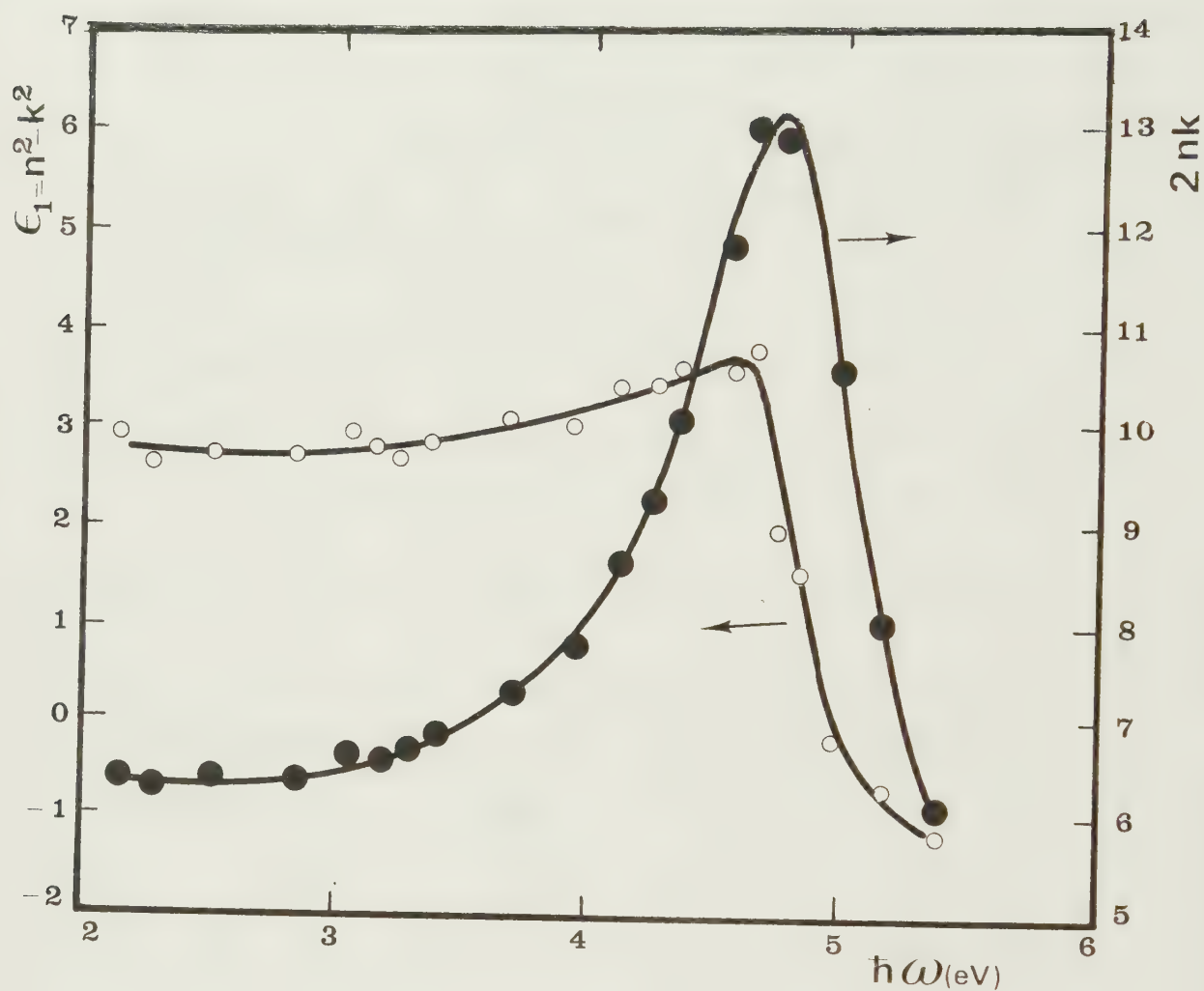


Fig. 7 - Partie réelle (O) et imaginaire (●) de la constante diélectrique transversale de couches minces de graphite, obtenues par S. Ergun, J.B. Yasinsky et J.R. Townsend⁽⁴⁾.

Compte tenu de la différence de diamètre entre la mine et la barre de graphite, seule la mine se trouve sublimée.

Le courant est fourni par un transformateur donnant une tension secondaire de 12 volts. L'intensité du courant pendant la sublimation est de l'ordre de 1000 A.

Au fur et à mesure que la mine s'use par sublimation, le contact est maintenu grâce à un ressort de rappel agissant sur l'extrémité froide d'une des deux électrodes.

Le chauffage est opéré dans une enceinte vidée par une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide.

La pression est de 10^{-6} mm Hg. Elle monte sensiblement (jusqu'à 10^{-5} mm Hg) pendant la sublimation.

Afin de limiter et de réduire cet inconvénient, les électrodes sont préalablement dégazées par un chauffage à régime réduit.

Afin d'éviter l'échauffement excessif de l'ensemble des électrodes, la sublimation s'opère par plusieurs courts chauffages de l'ordre de 3 secondes de durée, séparés par des périodes de refroidissement dans le vide.

La surface de dépôt est constituée par une face polie de Fluorine placée à 14 cm de la source de sublimation.

Le dispositif décrit ne permet pas de dépasser des épaisseurs de dépôt de 1200 Å.

Pour atteindre des épaisseurs plus fortes, on est obligé de reprendre la sublimation avec une autre paire d'électrodes, placée au préalable dans la même enceinte et munie d'un circuit de conducteurs d'alimentation indépendants.

Ce mode de préparation des lames de carbone comporte un nombre non négligeable de déchets produits par exemple par la projection de particules microscopiques de graphite, produits aussi par le décollement des lames de carbone.

Le décollement des lames a été sensiblement réduit et même supprimé en soumettant les disques de Fluorine à deux traitements successifs :

a) un nettoyage par l'acétone distillée, suivi d'un nettoyage à l'acide nitrique et d'un rinçage à l'eau distillée.

b) un dégazage à 150° dans le vide. Ce dégazage s'opère dans l'enceinte même de préparation à l'aide d'une plaquette chauffante placée sous le disque de Fluorine.

II A 2. Mesure des épaisseurs des lames de carbone

Les lames de carbone obtenues de la façon décrite sont trop fragiles et trop sensibles à des effets de contamination pour qu'on ait pu envisager l'emploi de méthodes interférométriques pour la mesure des épaisseurs.

En particulier, il est difficilement admissible de réaliser par projection d'une couche métallique la marche nécessaire à de telles mesures.

On a donc jugé préférable d'utiliser pour la mesure des épaisseurs une méthode de micropesée.

Sur une surface de l'ordre de $2 \text{ à } 3 \text{ cm}^2$, la masse d'une couche de $15 \text{ \AA}$ d'épaisseur est de l'ordre de $1/1000^e$ de milligramme.

En utilisant une microbalance permettant de faire les mesures au $1/10.000^e$ mg près, on peut donc compter sur une précision suffisante pour déterminer les épaisseurs recherchées.

Mais une telle microbalance (UM7 de Mettler) ne permet d'effectuer les pesées qu'entre 100 et 102 mg. Il n'est donc pas possible d'effectuer les mesures de variation de masse directement sur les disques de Fluorine.

Nous nous sommes servis de disques d'Aluminium calibrés de 15/100^e mm d'épaisseur et de 18 mm de diamètre. Ces disques ont été nettoyés par des solvants et triés; on n'a gardé que ceux dont la masse était comprise entre 100 et 101 mg .

En disposant ces disques au voisinage immédiat du disque de Fluorine, on peut estimer qu'ils reçoivent le même flux de vapeur de carbone que le support principal, et déterminer ainsi la masse de carbone déposée par unité de surface en procédant aux micropesées des disques d'Aluminium.

Les densités des couches de carbone, nécessaires au calcul de l'épaisseur, ont été mesurées par J. Maire sur des éclats prélevés sur le support en Fluorine.

Nous nous sommes servis d'une deuxième méthode, moins précise, mais utilisée comme moyen de contrôle, consistant à mesurer par pesées la perte de masse des électrodes due à la sublimation.

En admettant une répartition sphérique du flux de vapeur (l'ombre des électrodes peut être négligée), on peut calculer facilement la masse de carbone déposée sur le disque de Fluorine.

Les épaisseurs mesurées par ces deux méthodes se sont trouvées en bon accord pour les lames minces (pour les épaisseurs ne dépassant pas 300 Å).

Pour des épaisseurs plus fortes, la méthode de pesée des électrodes conduit à des épaisseurs dépassant de 10% celles déterminées par micropesées pour les lames de 500 Å, et de 20% pour les lames dépassant 1000 Å.

Cet écart s'explique : la formation des lames plus épaisses correspond à des durées de sublimation plus grandes et dans le cas de ces sublimations prolongées, les électrodes perdent un peu de substance sous forme de projection de petits débris.

C'est donc la méthode de micropesées qui est la plus sûre. En principe, elle devrait conduire à des mesures d'épaisseurs avec une précision moyenne de l'ordre de 1%.

En fait, on observe une dispersion des mesures de l'ordre de 10%, dispersion constatée sur les courbes de transmittance du faisceau monochromatique infrarouge.

Cette dispersion s'explique par les petits défauts d'homogénéité des lames déposées : incrustation de microfragments de graphite provenant des électrodes, décollement de petits fragments de lames.

Les effets de cette dispersion des épaisseurs nécessiteront une opération de lissage des courbes de transmittance, décrite dans le paragraphe II B 2.

II A 3. Traitement thermique des lames.

Le chauffage dans le vide des lames de carbone déposées produit presque toujours un décollement de ces lames, suivi de leur plissement ou déchirure.

Afin d'éviter ces inconvénients, les traitements thermiques ont été effectués en recouvrant les lames de carbone d'un deuxième disque de Fluorine identique au disque support.

La destruction de la lame est alors évitée à condition que les deux disques soient fermement immobilisés l'un par rapport à l'autre.

Dans ce but, la lame de carbone prise en sandwich entre deux disques de Fluorine est serrée dans un support à vis - en cuivre ou en graphite - usiné de manière à s'adapter directement sur le porte-échantillon du spectrographe.

Les traitements thermiques ont été effectués jusqu'à une température de 900° , la limite supportée par la Fluorine. Au-dessus de cette température, on observe des phénomènes de fluage de la Fluorine qui introduisent une diffusion parasite de la lumière.

II B - Mesures spectrographiques

II B 1. Spectrographe

Nous nous sommes servis d'un spectrographe Coderg dont les deux avantages principaux sont :

a) toute l'enceinte du spectrographe et tout le parcours du faisceau sont dans le vide, ce qui supprime les effets parasites de la vapeur d'eau et de CO_2 .

b) le spectrographe est muni d'un cryostat permettant de fixer la température de l'échantillon au voisinage de celle de l'Hélium liquide. Ce cryostat est placé entre le monochromateur et le détecteur, ce qui évite tout échauffement de l'échantillon par le faisceau polychromatique primaire.

Le monochromateur est constitué soit par un réseau à 300 traits, soit par un réseau à 150 traits.

Pour les longueurs d'onde comprises entre $1,2\mu$ et $1,8\mu$, on utilise le 2ème ordre du réseau à 300 traits avec un filtre à fenêtre correspondant aux longueurs d'onde indiquées.

Pour les longueurs d'onde comprises entre $1,8$ et $3,6\mu$, le même réseau est utilisé dans le premier ordre avec un filtre passe-bas en Germanium.

Pour les longueurs d'onde comprises entre $3,6\mu$ et $7,5\mu$, nous avons utilisé le premier ordre du réseau à 150 traits avec un filtre en Arsenure d'Indium.

Pour les longueurs d'onde comprises entre $7,5\mu$ et 10μ , le même ordre du même réseau est utilisé avec un filtre d'Antimonure d'Indium.

Tous les changements de réseaux et de filtres se font par commande extérieure, sans nécessiter de rentrée d'air.

Le spectrographe a été muni pour notre usage d'un système détecteur du type Golay (licence ONERA).

Le principe de ce détecteur est une membrane placée dans une cellule à atmosphère neutre; la membrane se déforme par l'échauffement produit par la radiation reçue et sa déformation proportionnelle à la radiation du faisceau, entraîne la variation d'une capacité montée dans un pont.

Le signal est ensuite transformé et amplifié.

L'avantage de ce détecteur est de couvrir un large domaine de longueur d'onde.

Le cryostat utilisé comporte, sur le parcours du faisceau, une bague qui sert de porte-échantillon, refroidie par l'Hélium

liquide, et sur laquelle on peut serrer les lames directement, ou le support porte-lames dont on a parlé plus haut (paragraphe II A 3).

Le démontage du cryostat comportant des risques de déréglage du spectrographe, nous nous sommes servis de ce dispositif comme porte-échantillon aussi bien à température normale qu'à basse température (avec ou sans remplissage du cryostat).

L'inconvénient de l'ensemble du dispositif est que l'encombrement du cryostat empêche l'utilisation d'un système à double faisceau.

D'ailleurs, lors de l'utilisation de l'Hélium liquide, il faut qu'un très bon vide règne à l'intérieur du cryostat alors que la pression à l'intérieur du spectrographe est de l'ordre de 0,01 mm Hg.

L'absence de compensation par double faisceau entraîne la nécessité d'une très bonne stabilité de la source (Globar) et d'une très bonne stabilité de l'électronique d'amplification et de détection.

II B 2. Mesure des indices de réfraction et d'extinction.

Rappelons qu'il s'agit pour nous de mesurer les indices transverses, caractérisant la propagation d'un faisceau tombant

sous incidence normale sur une lame de carbone dont les éléments structuraux (couches carbonées) sont orientés à peu près parallèlement au plan de la lame.

Pour cette incidence, les vecteurs de polarisation de l'onde incidente sont sensiblement parallèles au plan des couches carbonées et le milieu traversé peut être traité comme un milieu isotrope (propagation parallèle au vecteur optique).

Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique traverse une lame mince, l'intensité du faisceau incident est réduite, d'une part, à cause de l'absorption vraie dans l'épaisseur traversée (destruction des photons), d'autre part à cause des réflexions simples et multiples sur les faces d'entrée et de sortie de la lame, ainsi que par les interférences entre les faisceaux ayant subi des réflexions à l'intérieur de la lame.

L'ensemble des phénomènes est traité dans la théorie de Born et Wolf⁽¹³⁾.

Nous appliquerons la formule établie sur la base de cette théorie par F. Abelès⁽¹⁴⁾.

La transmittance T (rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente) est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned}
 (13) \quad \left\{ \begin{aligned}
 T &= \frac{16 n_o n_s (n^2 + k^2)}{bd e^{2k\eta} + ac e^{-2k\eta} + 2t \cos 2n\eta + 2u \sin 2n\eta} \\
 \text{où} \quad \frac{a}{d} &= (n \mp n_o)^2 + k^2 \\
 \frac{b}{c} &= (n \pm n_s)^2 + k^2 \\
 t &= (n_o^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_o^2 n_s^2 + 4n_o n_s k^2 \\
 u &= 2k (n_s + n_o)(n^2 + k^2 - n_o n_s)
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

où n et k sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction de la lame étudiée; n_o est l'indice de réfraction du milieu précédant la lame (vide); n_s est l'indice de réfraction du milieu support (Fluorine) et

$$\eta = \frac{2\pi d}{\lambda}$$

où d est l'épaisseur de la lame traversée.

Notons que cette formule s'applique à une lame mince placée à l'interface de deux milieux indéfinis, ce qui suppose que le détecteur est "noyé" dans le milieu support.

Dans notre cas, le support est constitué par des lames de Fluorine d'épaisseur limitée (3 ou 5 mm), ce qui exige une correction relative à la réflexion sur la deuxième face du support.

Soit I_t l'intensité transmise par l'ensemble constitué par la lame de carbone et son support.

Soit I_s l'intensité transmise par le support seul.

La transmittance apparente

$$T = \frac{I_t}{I_s}$$

est reliée à T de la formule (13) par l'expression :

$$T = T \cdot (1 - R_s)$$

où R_s est la réflectance d'une face du support, donnée par :

$$R_s = \left(\frac{n_s - n_o}{n_s + n_o} \right)^2$$

La formule (13) peut donc s'écrire sous la forme :

$$(14) \quad \frac{1}{T} = \frac{bd e^{2k\eta} + ac e^{-2k\eta} + 2t \cos 2n\eta + 2u \sin 2n\eta}{16 n_o n_s (n^2 + k^2)} \cdot \frac{(n_o + n_s)^2}{4 n_o n_s}$$

Cette formule suppose, entre autres, que $k_s = 0$ (support sans bande d'absorption dans le domaine utilisé) et que, par conséquent, la transmission du support est indépendante de son épaisseur.

Comme précaution supplémentaire, on a toujours utilisé un support de référence de même épaisseur que le support de l'échantillon étudié.

La Fluorine a été choisie en raison de sa transparence dans le domaine spectral qui nous intéresse, ainsi que de sa résistance au traitement thermique atteignant 900°C.

Le domaine d'utilisation de la Fluorine s'étend du visible à la longueur d'onde $\lambda = 9\mu$ -

On voit immédiatement le mode d'utilisation de la formule (14).

On mesure la "transmittance apparente" T pour une série d'échantillons d'épaisseurs d croissantes.

Pour chaque longueur d'onde, on trace la courbe de $\frac{1}{T}$ en fonction de l'épaisseur.

On est alors conduit à résoudre l'équation (14) en n et k pour chaque longueur d'onde.

La solution directe de cette équation est malaisée.

On se sert au départ d'une expression approchée de $\frac{1}{T}$, valable pour les épaisseurs faibles : celle-ci se calcule en développant en série les termes exponentiels et trigonométriques dans la formule (14). On obtient :

$$(15) \quad \frac{1}{T} = 1 + \frac{8 \pi}{n_o + n_s} \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot nk + \frac{4\pi^2}{(n_o + n_s)^2} \cdot \left(\frac{d}{\lambda}\right)^2 \cdot \left((n^2 - k^2)^2 - (n_o^2 + n_s^2)(n^2 - k^2) + 4(nk)^2 + n_o^2 n_s^2 \right)$$

Dans cette équation, interviennent comme inconnues les grandeurs nk et $(n^2 - k^2)$, donnant respectivement ϵ_2 et ϵ_1 .

On voit que la pente à l'origine de $\frac{1}{T}$ fournit une première valeur approchée de nk .

Cette valeur approchée est portée dans l'équation (15), ce qui permet de calculer une première valeur approchée de $(n^2 - k^2)$.

Ce premier calcul introduit une incertitude de signe sur $(n^2 - k^2)$ qui correspond à deux solutions, à deux couples de valeurs pour n et k .

L'ambiguïté est levée par la forme de $\frac{1}{T}$ pour les épaisseurs fortes : l'une des deux solutions se trouve totalement éliminée.

Ce domaine des épaisseurs plus fortes est d'autre part utilisé dans l'étape finale des calculs : celle-ci consiste à préciser par approximations successives les premières valeurs de n et k obtenues sur les lames d'épaisseurs les plus faibles.

Remarque 1

Nous avons signalé (paragraphe II A 2) que les mesures des épaisseurs conduisent à une certaine dispersion des valeurs de celles-ci.

Cette dispersion exige un lissage des courbes de $1/T$;

ce lissage s'opère en deux étapes :

- a) on commence par tracer une courbe moyenne de $1/T$;
- b) on modifie celle-ci au fur et à mesure que se précisent les valeurs de n et k .

La nouvelle courbe lissée doit être conforme à l'expression (14).

Ce dernier lissage n'a rien d'arbitraire puisque l'ensemble des points de la courbe de $1/T$ fournit une large surabondance de données pour déterminer deux inconnues, n et k .

On peut donc affirmer que la précision de détermination des indices n et k est peu affectée par les erreurs commises dans la détermination des épaisseurs des lames.

Remarque 2

Nous avons vu que des lames traitées à chaud doivent être placées entre deux disques de Fluorine qui ne peuvent plus être séparés sans risque de détruire l'échantillon.

L'étude optique doit donc être faite sur une lame de carbone placée en sandwich entre deux disques de Fluorine.

Dans ce cas, I_s correspond à l'intensité transmise par une paire de disques supports sans carbone intercalé.

Le contact entre deux faces de disques doit être optiquement parfait, sous peine de fausser la mesure de I_s .

En fait, les contacts imparfaits se décèlent aisément par la présence de franges d'interférence. L'absence de telles interférences servait de critère pour trier les paires de disques convenant aux mesures.

Dans le cas des lames de carbone placées en sandwich entre deux disques de Fluorine, il est évident que l'indice n_o doit être remplacé par l'indice n_s dans les formules (14) et (15).

Remarque 3

Dans l'étude optique des couches minces produites par sublimation, il arrive fréquemment que la structure et la micro-texture des couches varie avec leur épaisseur.

Dans ce cas, les indices n et k deviennent également fonction de l'épaisseur et il est alors impossible de les déterminer par l'application des formules (13), (14) et (15) : celles-ci ne sont absolument pas vérifiées par les valeurs expérimentales de la transmittance.

Nous n'avons pas rencontré ces difficultés : pour chaque longueur d'onde, la variation de $1/T$ en fonction de l'épaisseur a permis d'obtenir une solution unique pour les deux indices n et k .

Cela signifie que la structure et la texture (en particulier l'orientation) des lames de carbone que nous avons étudiées sont indépendantes de l'épaisseur.

Ces lames fournissent donc les caractéristiques optiques qui peuvent être considérées comme propriétés intrinsèques du carbone obtenu à partir de la sublimation du graphite, ainsi que des produits obtenus au cours de son évolution par traitement thermique.

II C - Diagrammes de diffraction.

Les lames déposées sur leur support de Fluorine ne conviennent ni pour la diffraction des électrons ni pour la diffraction des rayons X.

Dans le cas des rayons X, l'épaisseur des lames reste toujours trop faible pour produire des diagrammes suffisamment intenses.

On était donc obligé de préparer des échantillons séparés pour l'étude par les deux techniques.

a) Pour la diffraction des électrons, les lames étaient déposées par sublimation sur une grille porte-objet de microscope électronique.

Ces observations ont surtout servi à mettre en évidence la très forte orientation des couches carbonées qui sont à peu près parallèles au plan de la surface de dépôt.

b) Pour l'étude aux rayons X, il s'agissait de préparer une masse suffisante de substance condensée.

Dans ce but, nous avons opéré le dépôt par sublimation sur une très large surface de feuille d'Aluminium.

Les lames déposées étaient facilement décollées de la feuille métallique mais le décollage les brisait, de sorte que nous

avons recueilli une substance en poudre d'une masse de l'ordre de 20 mg .

C'est cette substance qui a servi à la production des diagrammes Debye-Scherrer.

La même poudre a été traitée thermiquement dans le vide dans un creuset en platine pour constituer l'échantillon équivalent aux lames traitées aux mêmes températures.

Les diagrammes de rayons X ont servi à la détermination de l'espacement entre les couches carbonées et à l'estimation des diamètres des couches, et de leur degré de perfection.

Ils ont surtout été utiles pour observer les variations structurales produites par le traitement thermique.

II D - Résonance paramagnétique électronique.

Les échantillons ont été préparés de la même façon que pour les rayons X.

Ils ont surtout servi à la détection de centres paramagnétiques et de leur évolution sous l'effet de traitements thermiques.



Fig. 8 - Courbes de transmittance de quelques lames de carbone déposées à froid.

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III A - Mesures optiques

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés et brièvement discutés pour chaque espèce de lames (déposées à froid, traitées thermiquement). Une discussion d'ensemble sera donnée dans le chapitre suivant.

III A 1. Lames de carbone déposées à froid.

Sur la figure 8, sont portées les valeurs de :

$$T = \frac{I_t}{I_s}$$

(définie paragraphe II B 2), pour quelques-unes des lames de différentes épaisseurs.

En abscisse, sont portées les énergies $h\nu$ en électron-Volt des photons incidents. Les valeurs de T sont exprimées en % .

On remarque l'absence de bandes de vibrations.

La transmittance augmente lorsqu'on passe du visible à l'infrarouge lointain.

La figure 9 donne trois exemples de la résolution de l'équation (14) (paragraphe II B 2).

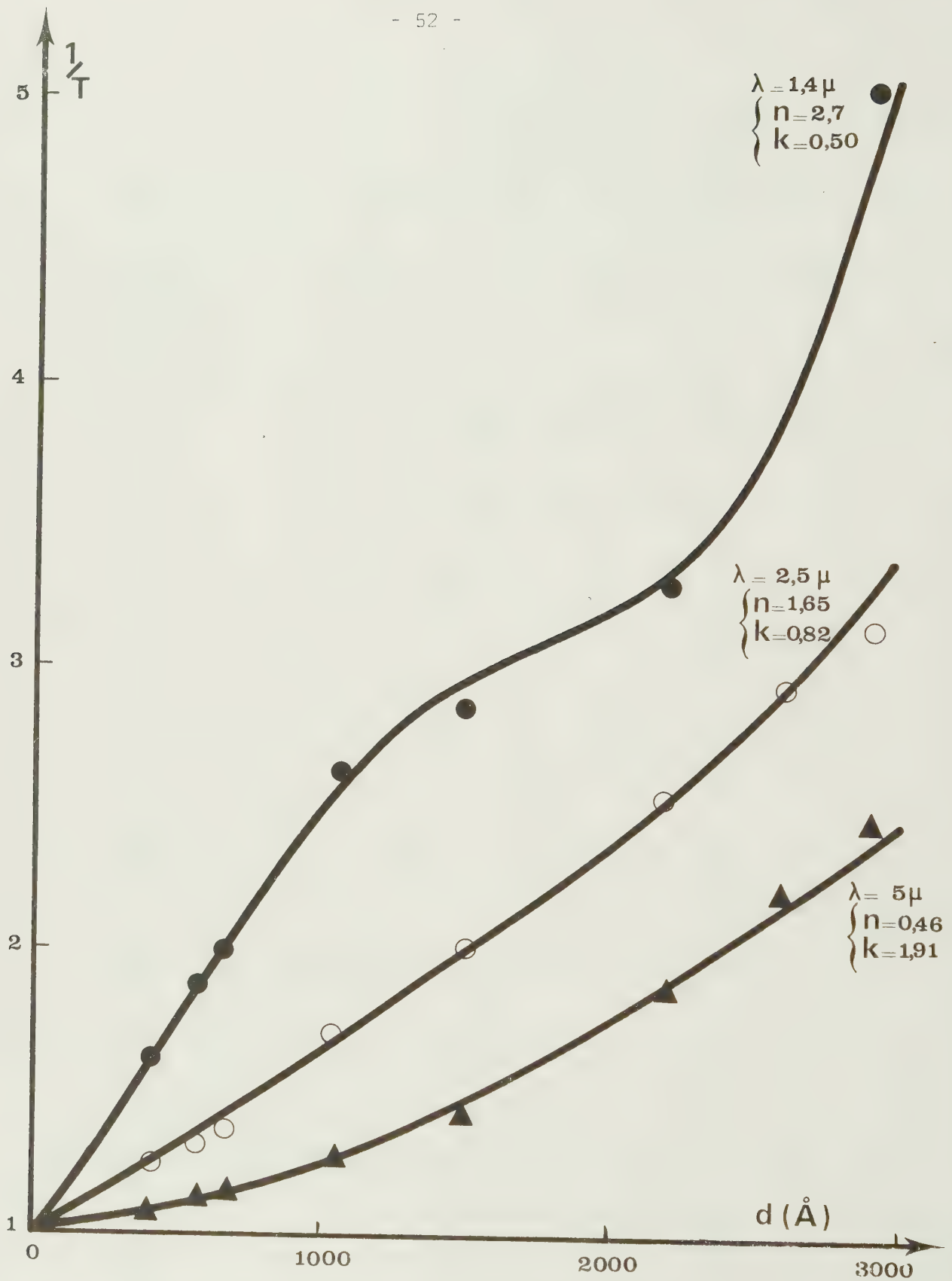


Fig. 9 - $\frac{1}{T}$ en fonction de l'épaisseur d des lames de carbone déposées à froid, pour quelques longueurs d'onde. (points expérimentaux - courbes calculées).

Pour chaque longueur d'onde, les valeurs de $\frac{1}{\Gamma}$ sont portées en fonction de l'épaisseur d des lames, exprimée en Angströms.

Les points expérimentaux sont marqués par les croix. Les courbes continues sont calculées par la formule (14) pour les valeurs des indices n et k adoptées au terme des approximations successives.

C'est à l'aide de courbes dont la figure 9 donne trois exemples que sont obtenues les courbes représentant la variation spectrale des deux indices n et k.

Ces courbes sont représentées sur la figure 10. On remarque que lorsque l'énergie des photons incidents diminue de droite à gauche, l'indice de réfraction n décroît pour devenir presque nul pour $\hbar \omega < 0,2$ eV. En même temps, l'indice k augmente pour les photons de faible énergie.

A l'aide des valeurs de n et k obtenues, on calcule les grandeurs qui caractérisent les spectres fondamentaux :

- la conductivité $\sigma = nk \cdot \frac{\omega}{2\pi}$

- et la composante réelle de la constante diélectrique

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

La figure 11 représente la forme spectrale de la conductivité σ (absorption) en sec^{-1} .

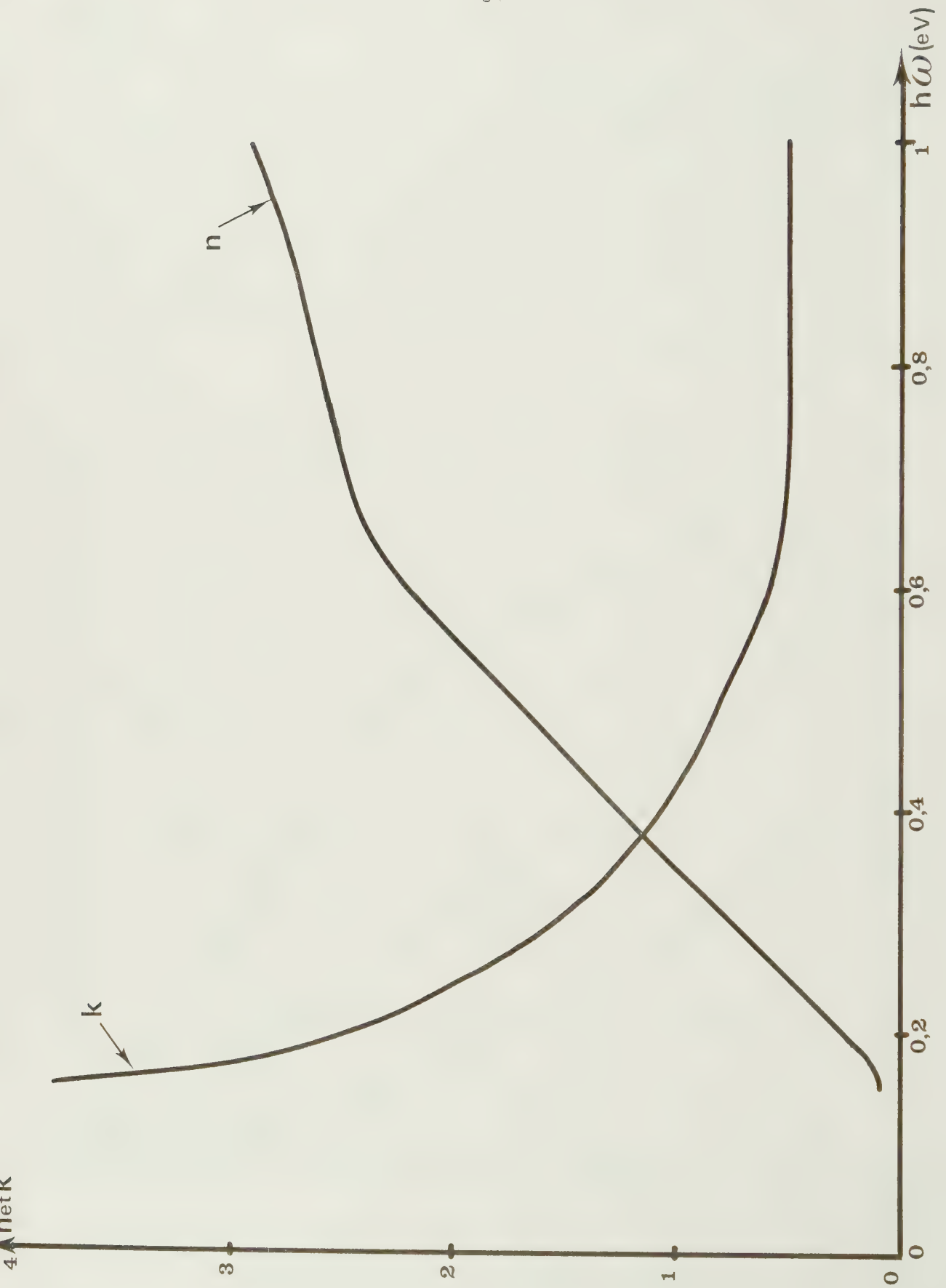


Fig. 10 - Variation des indices n et k en fonction de l'énergie $h\omega$ pour les lames de carbone

On peut dire que si l'on néglige la très faible absorption dans la région de $\hbar \omega < 0,2$ eV, tout se passe comme s'il y avait un seuil d'absorption situé au voisinage de 0,2 eV.

Les lames de carbone se comportent comme un semi-conducteur intrinsèque à intervalle d'énergie interdite légèrement inférieur à 0,2 eV.

On remarque d'autre part que les valeurs de σ restent très inférieures à celles du graphite (Fig. 2).

Sur la figure 12, est représentée la variation spectrale de ϵ_1 .

On remarque la branche négative à gauche de $\hbar \omega = 0,4$ eV.

Le domaine spectral exploré est trop étroit pour permettre l'application de la formule de Kramers-Kronig.

On voit toutefois que la forme de $\sigma(\omega)$ ne peut conduire qu'à une contribution positive à ϵ_1 dans le domaine des fréquences faibles.

Ainsi la branche négative de ϵ_1 ne peut être attribuée qu'à la présence de porteurs libres de conduction (électrons ou trous).

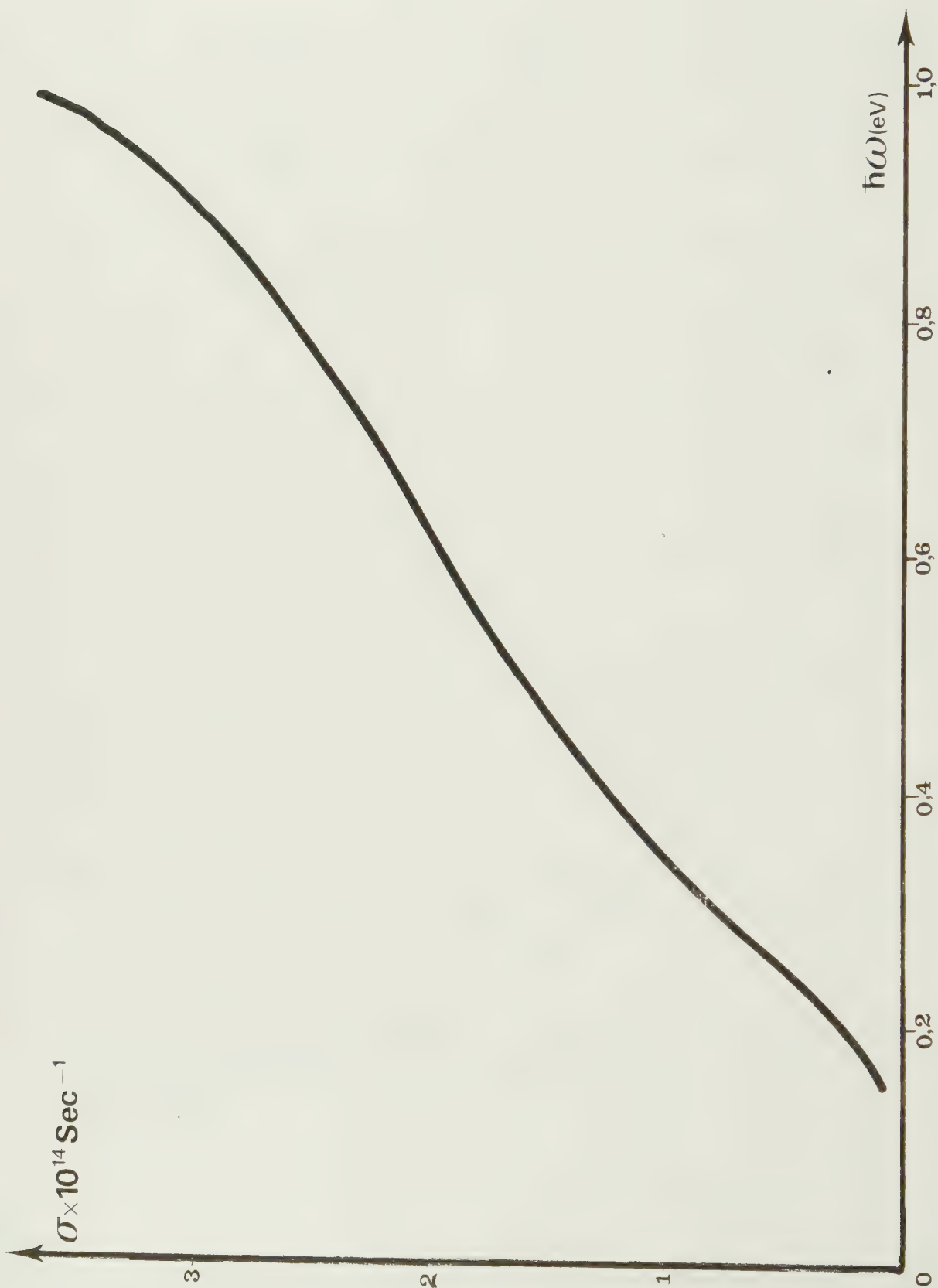


Fig. 11 - Variation de la conductivité σ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ pour les lames de carbone déposées à froid.

Ces porteurs libres ne se manifestent pas du tout sur la courbe σ car elle devrait alors comporter à partir de l'énergie nulle une bande descendante vers les énergies croissantes, dans la partie gauche de la figure 11. (formule 11 du paragraphe I C 2).

Cela signifie que le temps de relaxation des porteurs libres doit être assez élevé - de l'ordre de 10^{-14} sec. - donc comparable à celui des conducteurs métalliques.

La courbe de σ doit donc être considérée comme dépendant uniquement des transitions interbandes.

La figure 13 représente la fonction caractéristique de perte d'énergie définie dans le paragraphe I D 2, donnée par :

$$- \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}.$$

Celle-ci présente un pic situé au voisinage de 0,4 eV.

Le fait que la résonance de plasma se manifeste dans le domaine de l'infrarouge où σ est assez faible permet d'attribuer le pic de la figure 13 aux porteurs libres.

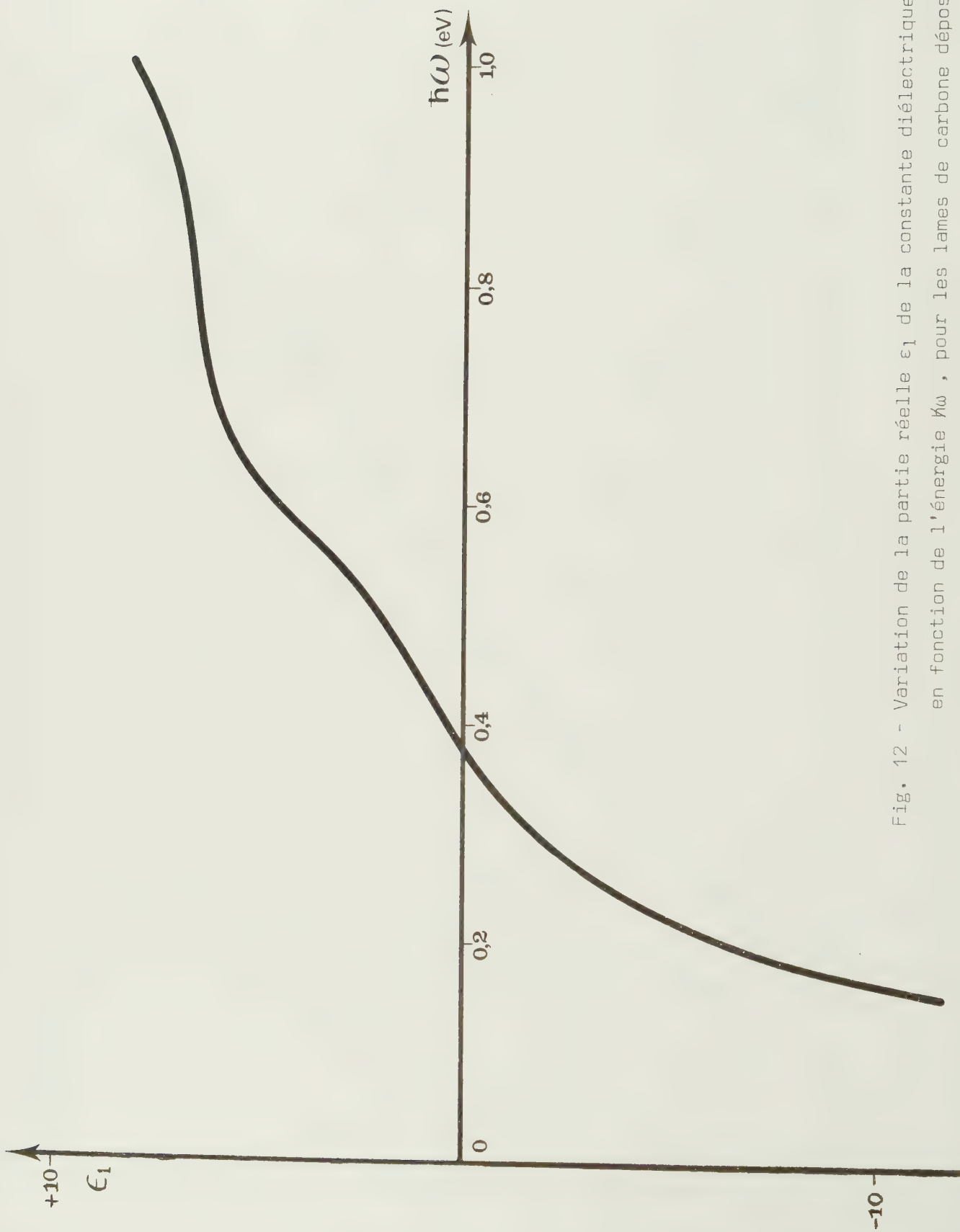


Fig. 12 - Variation de la partie réelle ϵ_1 de la constante diélectrique en fonction de l'énergie $\hbar\omega$, pour les lames de carbone déposées à froid.

La présence de ce pic dans le domaine de faible énergie signifie que la concentration des porteurs libres est faible (voir formule 8 du paragraphe I C 2).

On remarque dans l'ensemble l'énorme différence que présentent les propriétés optiques des lames déposées à froid par rapport à celles du graphite dont la sublimation a servi à les produire : comparer en particulier la forme de ϵ_1 à celle du graphite (Fig. 3).

III A 2. Effet des traitements thermiques.

Lorsqu'on traite les lames déposées à froid à des températures croissantes, on constate qu'aux approches de 200°C, les propriétés optiques des lames commencent à varier brutalement : pour une épaisseur donnée, une longueur d'onde donnée, les valeurs de $\frac{1}{T}$ se trouvent multipliées plusieurs fois.

La brutalité de cette variation fait que, dans le domaine de température compris entre 200°C et 500°C, les lames cessent d'être homogènes en épaisseur : l'équation (14) ne s'applique plus.

Les effets d'hétérogénéité apparaissent sur les courbes de la figure 14 : sur cette figure, l'ondulation observée n'est pas

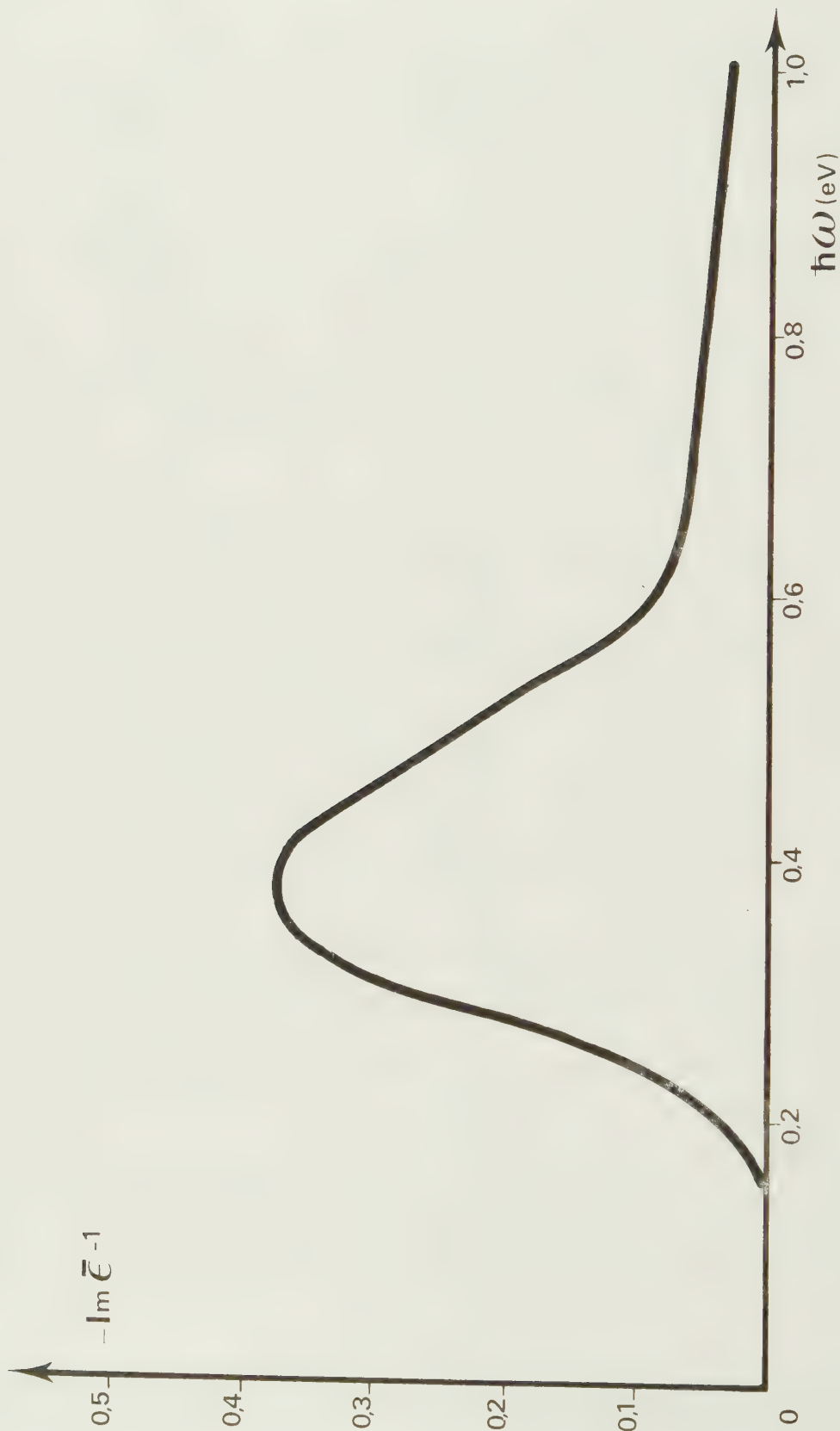


Fig. 13 - Fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents, pour les lames de carbone déposées à froid.

un effet d'interférence car elle ne dépend pas de la longueur d'onde, mais traduit un manque d'homogénéité optique dans l'épaisseur.

A partir de 500°C, l'évolution devient modérée, les lames redeviennent homogènes et les résultats de la transmittance sont exploitables par l'application de l'équation (14).

Dans le but de nous mettre à l'abri des moindres défauts d'hétérogénéité, nous avons étudié les lames traitées à 600°C pendant huit heures dans le vide.

Nous avons ensuite repris l'étude sur les lames traitées à 900°C pendant deux heures.

A cette température, il a fallu limiter la durée de traitement pour ne pas détériorer le support en Fluorine.

III A 3. Lames de carbone traitées dans le vide à 600°C

La figure 15 donne les valeurs de T en fonction de λ w pour quelques-unes des lames de différentes épaisseurs.

La figure 16 répète une de ces courbes (pour $d = 510 \text{ Å}$) à côté de la courbe correspondante avant le traitement thermique. On se rend bien compte ici de la décroissance frappante de la transmittance.

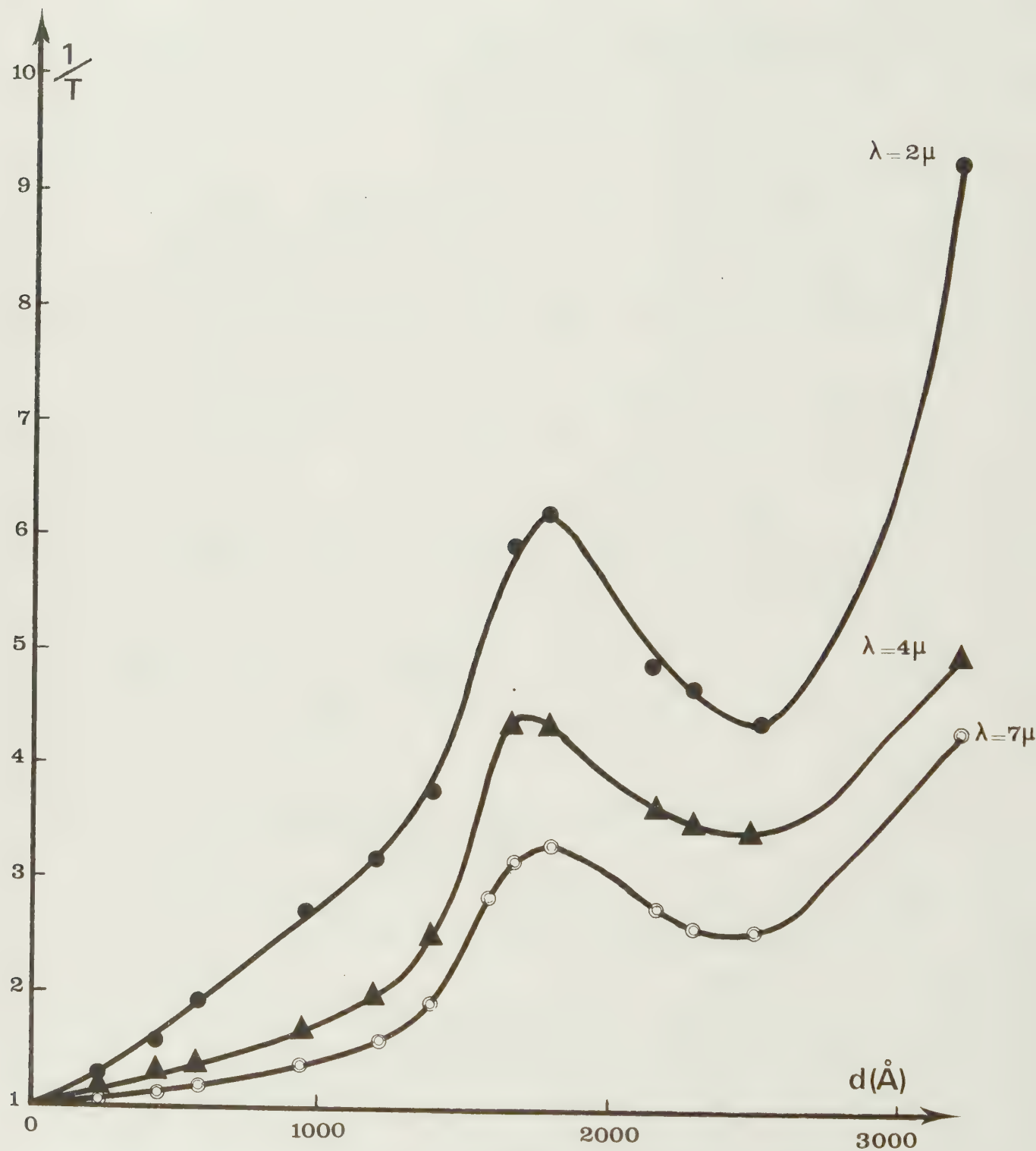


Fig. 14 - $\frac{1}{T}$ en fonction de l'épaisseur d de lames de carbone déposées sur support chauffé vers 200°C .
(points expérimentaux, courbes expérimentales).

Trois exemples (pour trois longueurs d'onde différentes) de la résolution de l'équation (14) sont donnés sur la figure 17. De nouveau, les points correspondent aux résultats expérimentaux; les courbes continues sont calculées à l'aide de l'équation (14) pour les valeurs de n et k indiquées.

La variation spectrale des deux indices n et k est représentée sur la figure 18.

On voit les changements importants intervenus après le traitement thermique :

- a) les courbes de n et de k ne se croisent plus
- b) l'indice n varie peu et se maintient entre 1 et 2
- c) l'allure de la variation de l'indice k est la même

qu'avant le recuit, mais les valeurs de k sont devenues plus grandes (pour comparer les figures 10 et 18, il faut faire attention à la différence de l'échelle des ordonnées).

La variation spectrale σ (en sec.^{-1}) est représentée sur la figure 19.

On remarque de nouveau l'absence de branche décroissante à partir de $\hbar \omega = 0$ vers les valeurs croissantes.

Les valeurs de σ mesurées dans le domaine exploré ne sont donc pas affectées par la présence de porteurs libres.

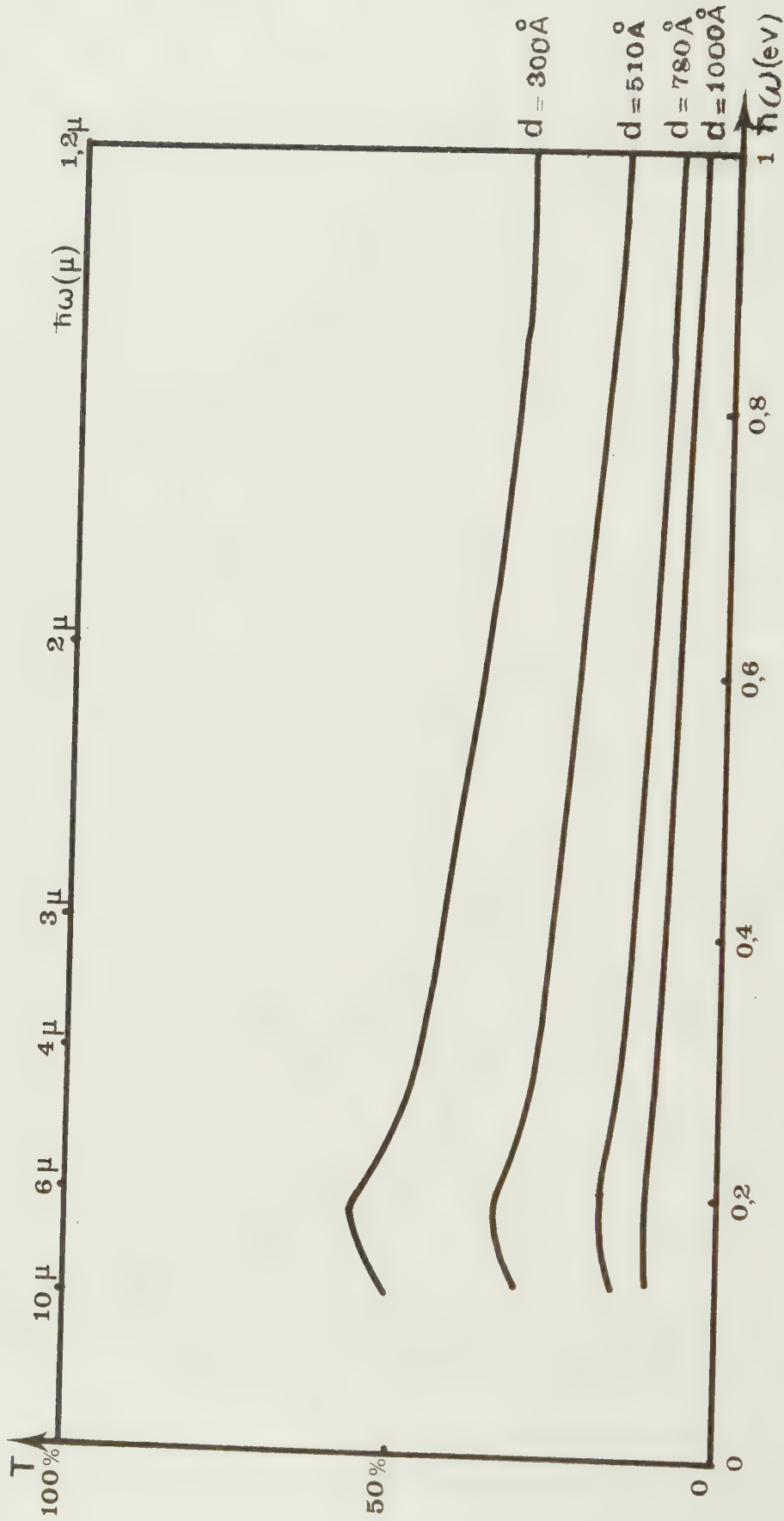


Fig. 15 - Courbes de transmittance de quelques lames traitées à 600°C.

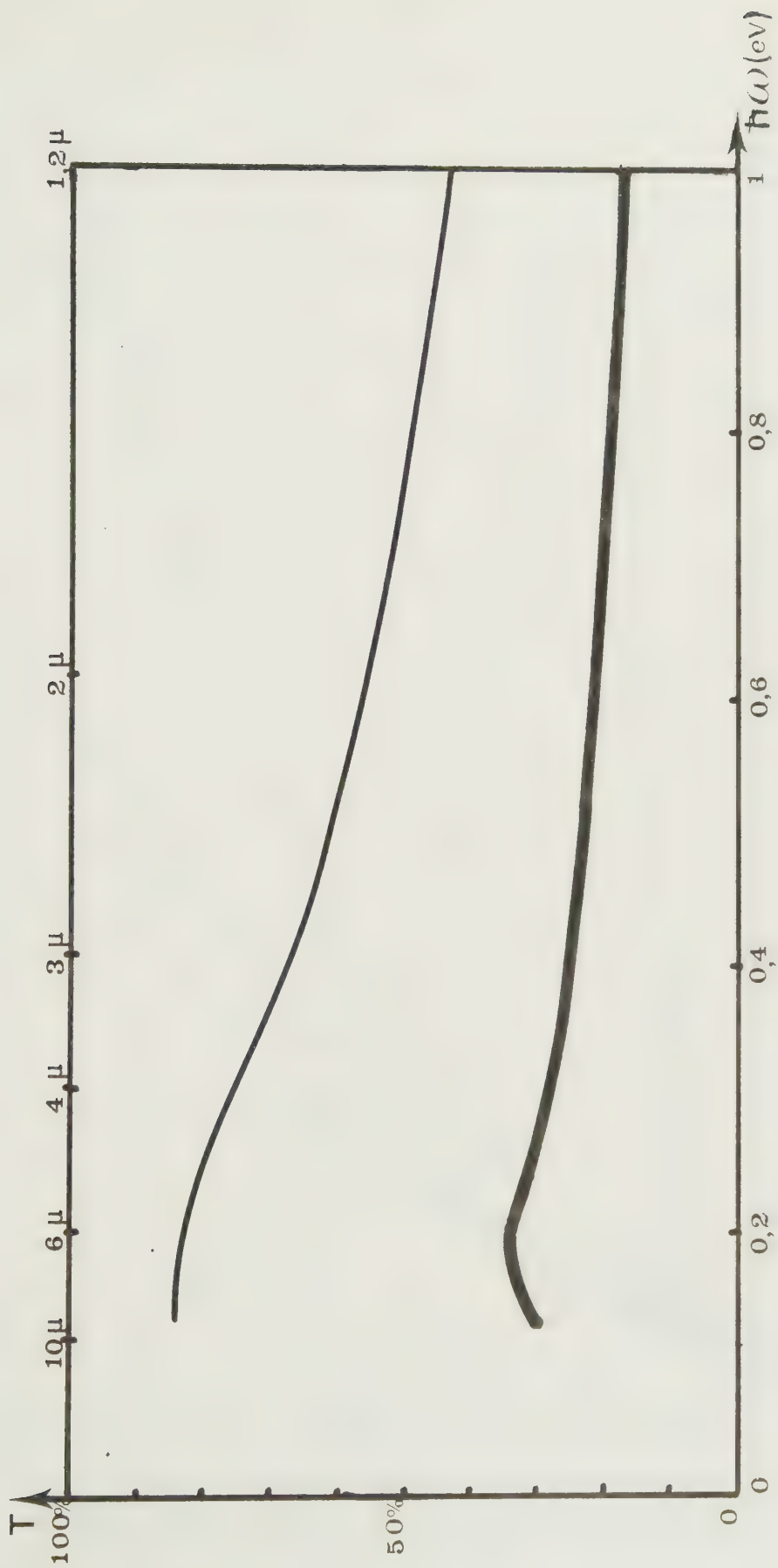


Fig. 16 - Transmittance pour un échantillon d'épaisseur $d = 510 \text{ \AA}$
avant (trait fin) et après le traitement à 600°C (trait épais).

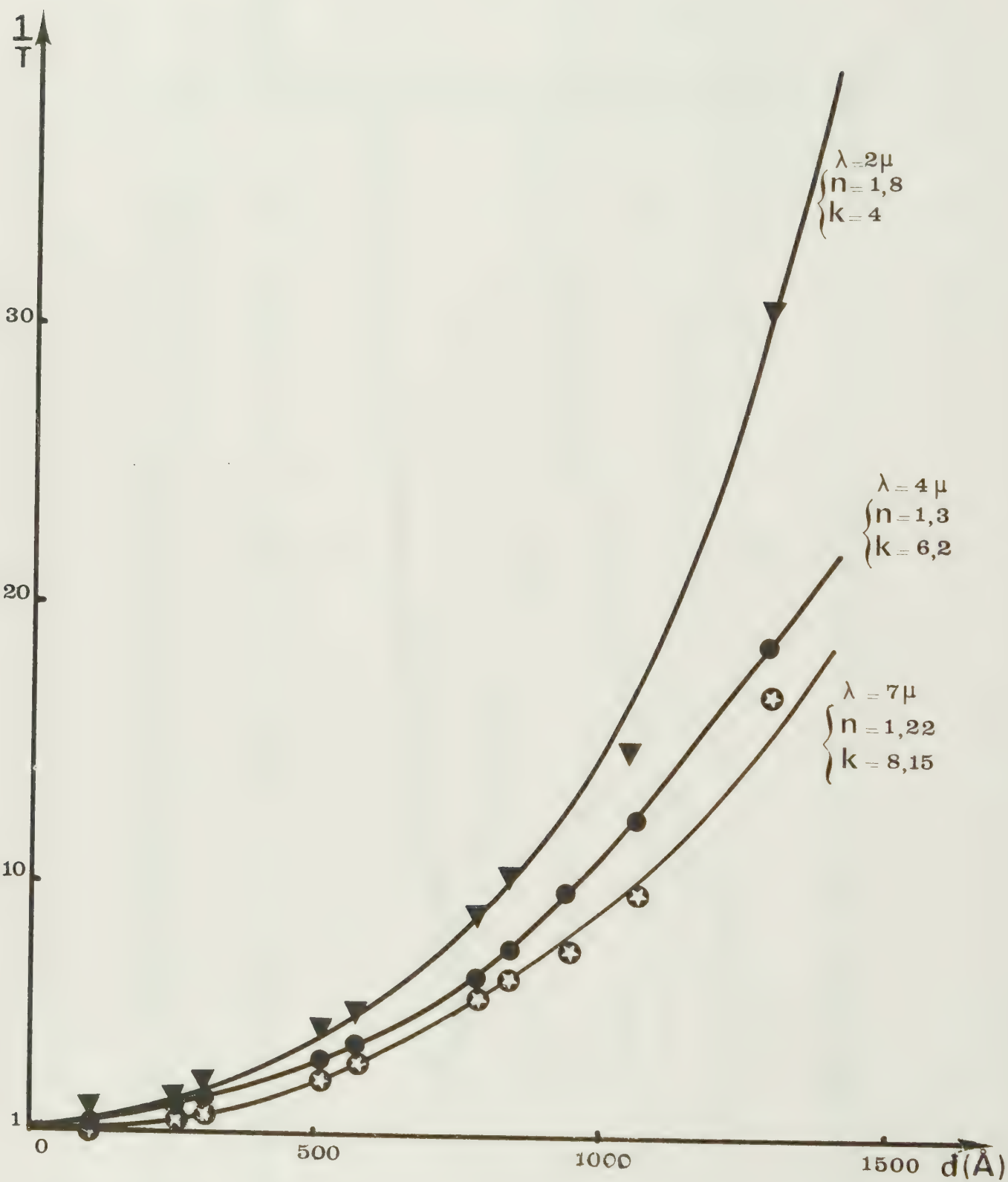


Fig. 17 - $1/T$ en fonction de l'épaisseur d de lames traitées à 600°C .
(points expérimentaux - courbes calculées).

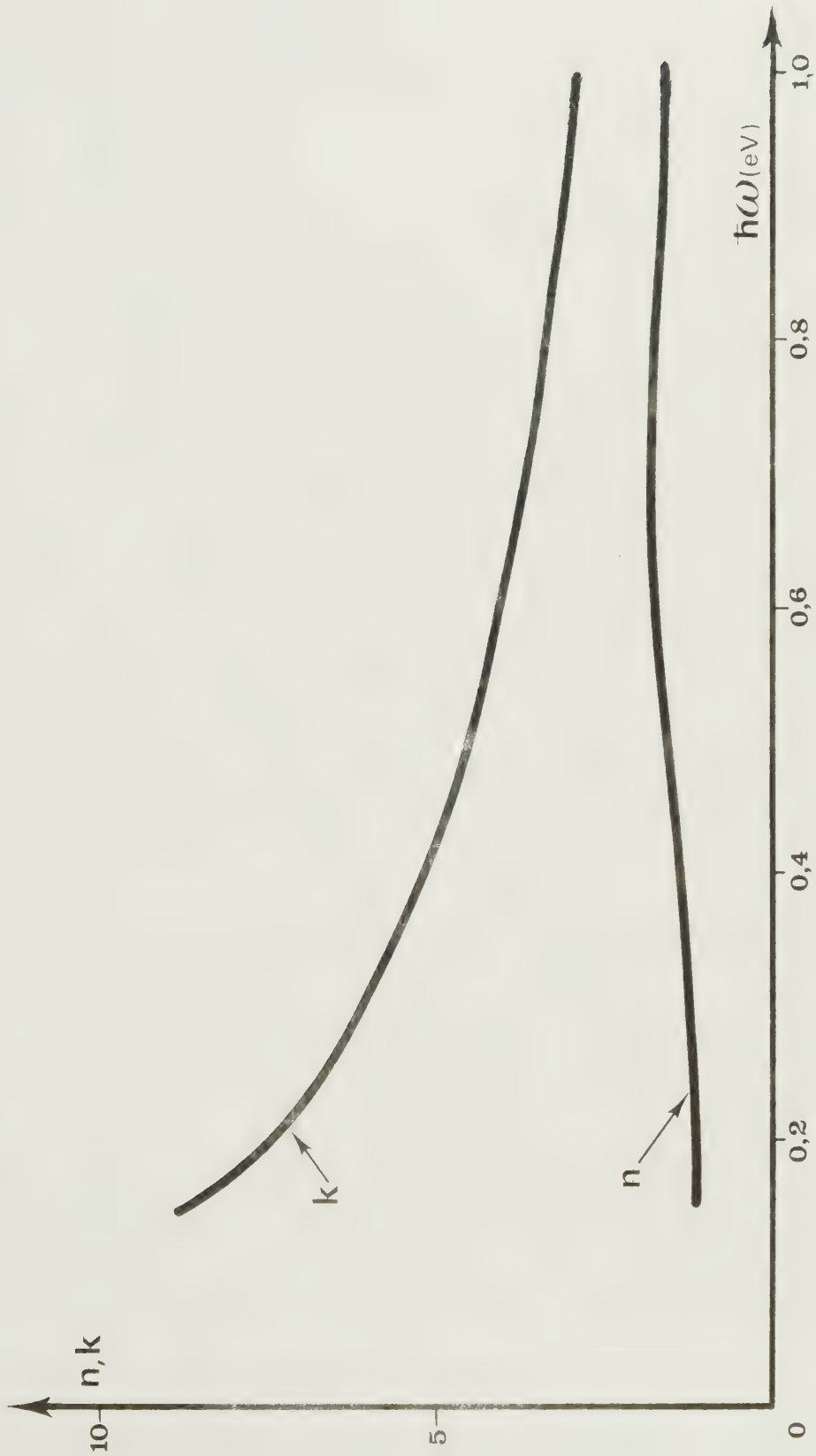


Fig. 18 - Variation des indices n et k en fonction de l'énergie $h\omega$ pour les lames traitées à 600°C dans le vide.

Celle-ci se manifeste pourtant dans la courbe spectrale de

$$\epsilon_1 = f(\omega) = n^2 - k^2$$

représentée sur la figure 20.

ϵ_1 reste négatif dans tout le domaine spectral exploré.

On peut résumer les formes des deux spectres fondamentaux en disant que l'absorption σ peut être attribuée, presque uniquement aux transitions interbandes alors que la constante diélectrique réelle ϵ_1 est fortement influencée par les porteurs libres de conduction.

La fonction caractéristique de perte d'énergie ne présente aucun pic dans le domaine de l'infrarouge : ceci correspond au fait que ϵ_1 ne manifeste pas de changement de signe dans ce domaine.

III A 4. Lames de carbone traitées dans le vide à 900°C

Les valeurs de transmittance de quelques lames de différentes épaisseurs sont représentées sur la figure 21.

En utilisant le même procédé de calcul que pour les lames non recuites et les lames traitées à 600°C, on obtient les courbes des deux indices n et k représentées sur la figure 22.

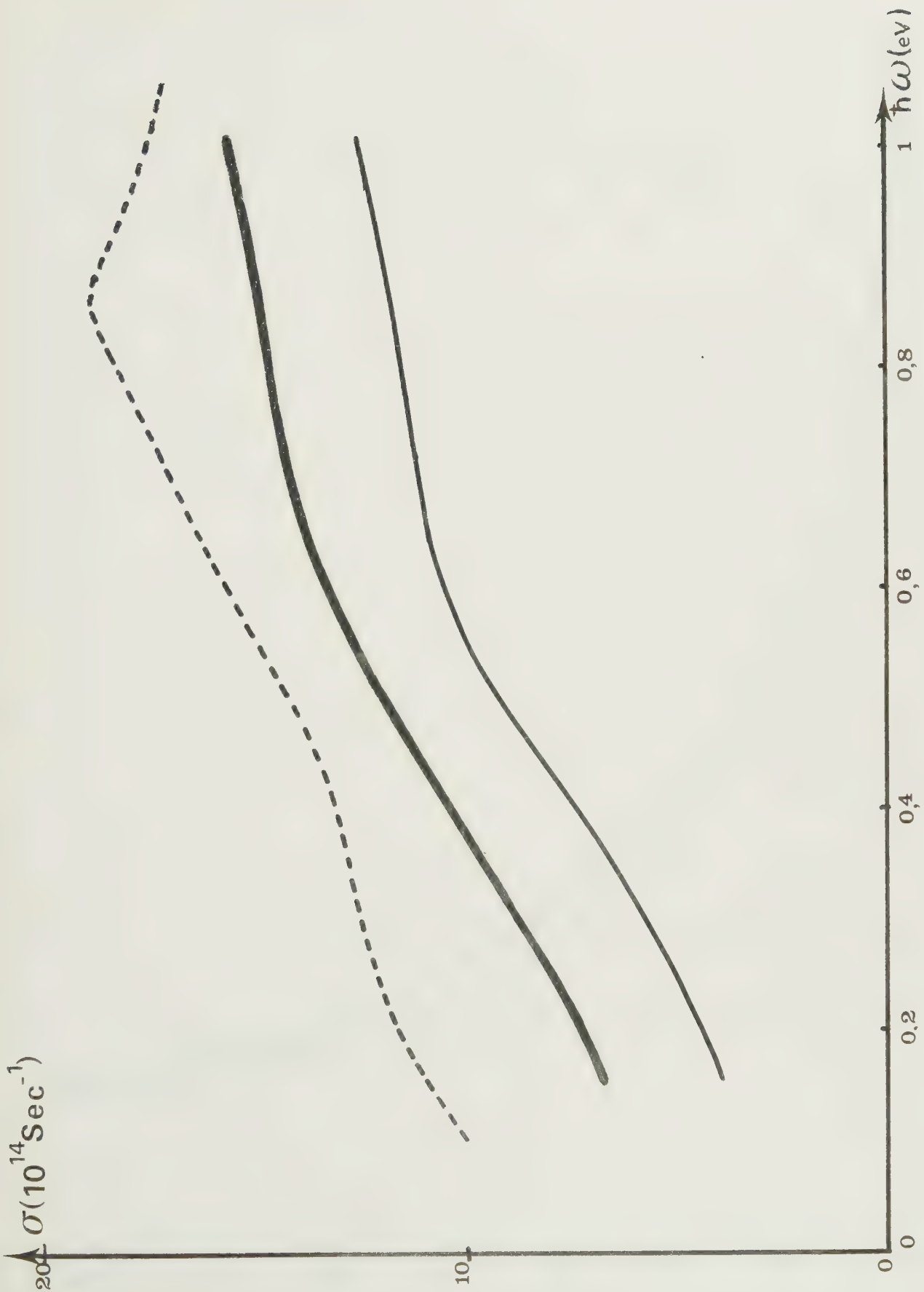


Fig. 19 - σ pour les lames traitées à 600°C . (trait fin)
 pour les lames traitées à 900°C . (trait épais)
 pour le graphite (pointillé) d'après Taft et Philipp (2).

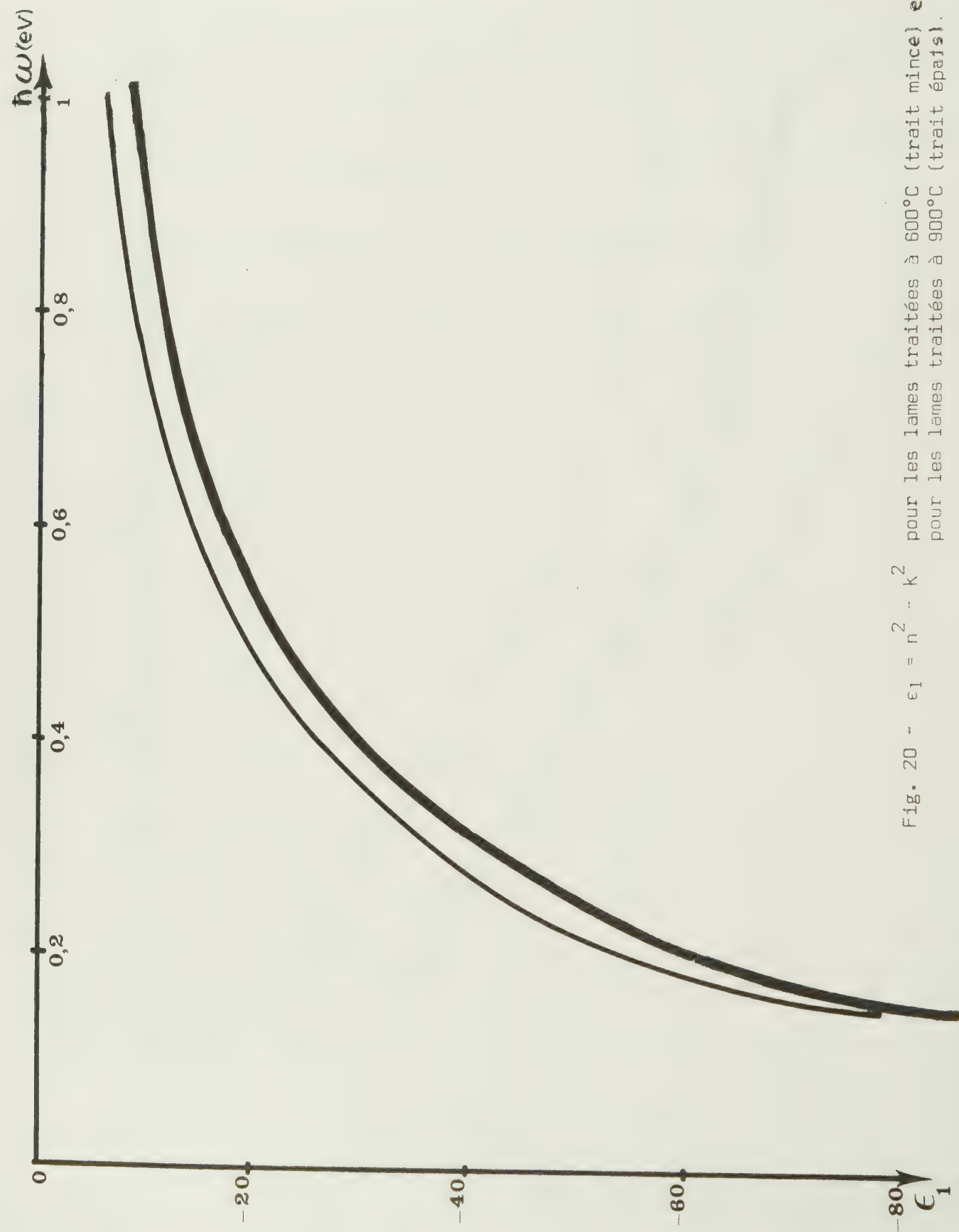


Fig. 20 - $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ pour les lames traitées à 600°C (trait mince) et pour les lames traitées à 900°C (trait épais).

On remarque que l'indice de réfraction est à peu près constant et voisin de 2. La variation de l'indice d'extinction est assez semblable à celle que donnent les lames traitées à 600°C.

La conductivité σ (absorption) est représentée sur la figure 19, à côté de la courbe correspondant au traitement thermique à 600°C. Sur la même figure, est répétée la courbe de σ pour le graphite, obtenue par Philipp et Taft⁽²⁾.

On voit que les traitements thermiques tendent à rapprocher la forme spectrale de σ de celle du graphite : alors que les lames déposées à froid présentaient le caractère d'un semi-conducteur, les traitements thermiques à 600°C et à 900°C les ont fait évoluer et se rapprocher de l'état du graphite qui est un semi-métal.

Comme dans les lames traitées à 600°C, σ est visiblement déterminée uniquement par les transitions interbandes.

ϵ_1 est très fortement marqué par les porteurs libres (transitions intrabandes).

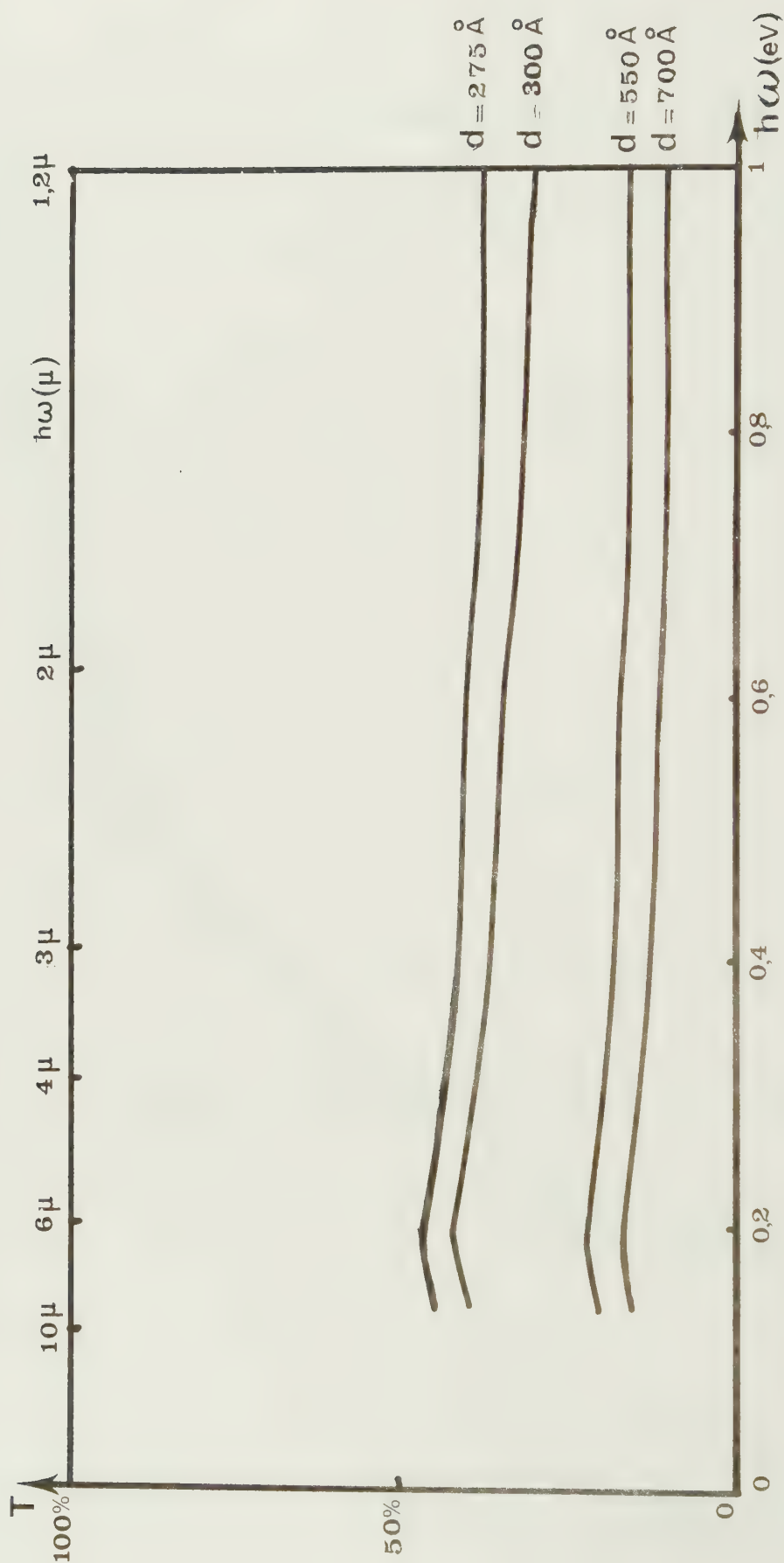


Fig. 21 - Courbes de transmittance de quelques lames traitées à 900°C.



Fig. 22 - Variation des indices n et k en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ pour les lames traitées à 900°C dans le vide.

III A 5. Mesures à très basse température

Tous les résultats exposés dans les paragraphes III A 1 à III A 4 ont été obtenus à la température ambiante : les échantillons étaient placés dans le cryostat non réfrigéré.

Pour plusieurs lames de chaque série, les mesures optiques ont été répétées en alimentant le cryostat en azote liquide et en hélium liquide.

Un couple monté au centre du disque de Fluorine permettait de contrôler la température de l'échantillon. Celle-ci était quelque peu supérieure à celle de l'hélium liquide : au cours de toutes les mesures, la température du support des lames était maintenue au voisinage de 20°K.

Dans toutes les expériences, les résultats obtenus ont été identiques à ceux obtenus à la température ordinaire.

Cette identité des propriétés optiques entre la température ordinaire et la température de 20°K est particulièrement significative dans la région des photons de faible énergie (de l'ordre de 0,2 eV) : nous avons vu que, dans ce domaine, les propriétés optiques (principalement les valeurs de l'indice k) sont déterminées essentiellement par la présence de porteurs de charge libre.

Le fait que l'abaissement de la température soit sans effet

dans cette région spectrale signifie qu'à la température ordinaire, tout au moins, le rôle des transitions thermiques est négligeable. Les porteurs libres dont la présence est détectée par les valeurs négatives de ϵ_1 sont des porteurs permanents.

Cela s'applique aussi bien aux lames formées aux basses températures qu'aux lames traitées à 600°C et 900°C.

III B - Diffraction des Rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire par Monsieur M. Crespin.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été utilisés :

- a) pour caractériser l'état d'organisation du carbone dans le solide condensé à partir de la vapeur de graphite.
- b) pour obtenir quelques indications sur les effets des traitements thermiques.

Ces diagrammes ont été obtenus avec la radiation K_{α} du cuivre.

- a) Aussi bien dans le carbone déposé sur support froid que dans l'échantillon recuit, la structure des carbones est turbostratique : il y a absence de toute organisation périodique tridimensionnelle.

Les éléments de structure sont des couches carbonées élémentaires semblables à celles du graphite, désorientées entre elles dans leur plan.

Les diagrammes se présentent donc toujours sous forme de réflexions (ool) très diffuses et de bandes (hk) caractéristiques de la structure bipériodique hexagonale. Ces bandes sont également diffuses.

- b) Dans les carbones déposés à froid, l'espacement entre les couches élémentaires est très mal défini : sa valeur moyenne est de $\underline{3,90}^{\circ} \text{ \AA}$, chiffre très éloigné de celui du graphite ($3,354 \text{ \AA}$).

Le traitement thermique produit un affinement de la réflexion (002). Il y a très peu de différence entre les échantillons traités à 600°C et les échantillons traités à 900°C. Nous désignerons donc sous le nom d'échantillons recuits ceux qui ont été traités à 900°C.

Dans les échantillons recuits, l'espacement entre les couches élémentaires se fixe à $\underline{3,45}^{\circ}\text{\AA}$, chiffre comparable à ce qu'on observe généralement sur les carbones graphitables traités à la même température.

Un changement moins spectaculaire mais très net concerne le profil des bandes (hk).

Ont été analysés les profils de la bande (10) et de la bande (11). Cette analyse a été effectuée par la méthode de Warren⁽¹⁵⁾.

Cette analyse conduit à évaluer les valeurs du paramètre L_a , qui ont la signification du diamètre apparent des couches dans le cas où les deux bandes analysées conduisent au même chiffre.

Dans le cas où le paramètre L_a décroît avec les indices (hk), on peut affirmer que les profils des bandes sont déterminés à la fois par le diamètre des couches et par les distorsions de leur structure.

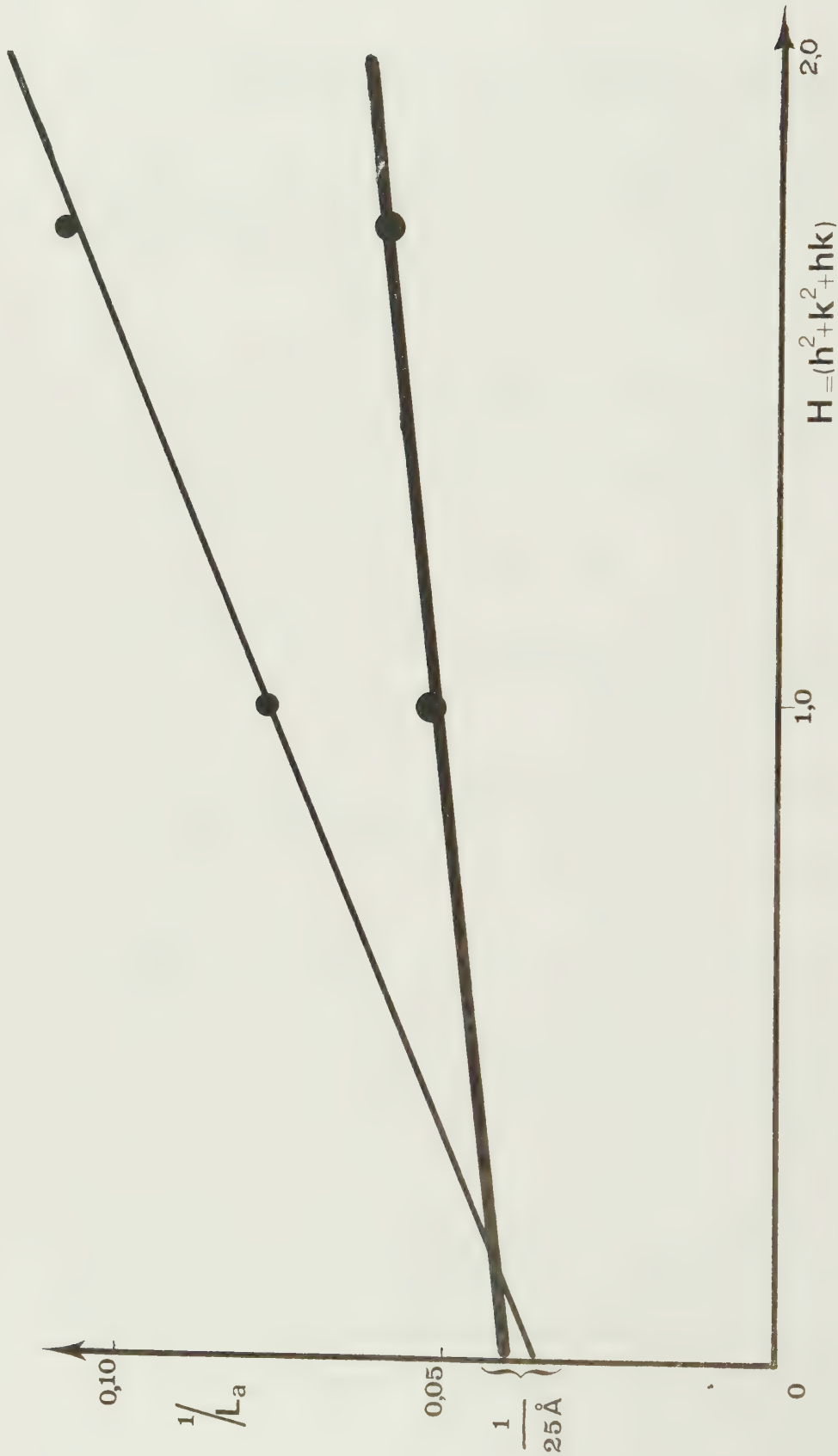


Fig. 23 - $\frac{1}{L_a}$ en fonction de $H = (h^2 + k^2 + hk)$

Le trait mince correspond au carbone déposé à froid.
Le trait épais correspond au carbone traité à 900°C.

Dans ce cas on utilise avantageusement la méthode de Bouraoui⁽¹⁶⁾ et Schiller⁽¹⁷⁾ : cette méthode est basée sur le fait que, dans les carbones, les inverses de L_a varient linéairement avec l'indice hexagonal H :

$$H = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$$

L'extrapolation à l'origine de la droite fournit le diamètre des couches élémentaires et la pente de la droite donne une mesure de la distorsion des couches élémentaires dans leur plan.

Celle-ci est définie par le $\overline{\delta_a^2}$ - carré moyen de la fluctuation du paramètre a de la maille hexagonale plane.

Si α est la pente de la droite $\frac{1}{L_a} = f(H)$, $\overline{\delta_a^2}$ peut être évalué par la formule :

$$(16) \quad \overline{\delta_a^2} = 4,38 \alpha^2 \quad (17)$$

La figure 23 donne le graphique Bouraoui-Schiller pour les carbones déposés à froid et pour les carbones recuits à 900°C.

On voit que le diamètre des couches est, dans les deux cas, voisin de 25 Å. Le traitement à 900°C ne produit aucune croissance cristalline dans deux dimensions : la polymérisation des carbones ne progresse pas par recuit jusqu'à 900°C.

Par contre, le traitement thermique à 900°C réduit considérablement l'état de distorsion des couches. L'application de la formule(16) à la figure 23 donne :

$$\overline{\delta}_a^2 = 80 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

pour les carbones déposés à froid.

Pour les échantillons traités à 900°C,

$$\overline{\delta}_a^2 = 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

Le premier de ces chiffres est beaucoup plus élevé que tout ce qui a été observé sur les carbones graphitables⁽¹⁷⁾. Le paramètre de distorsion observé après le recuit à 900°C est du même ordre de grandeur que les valeurs de $\overline{\delta}_a^2$ observées sur les cokes graphitables préparés à 1200°C.

Ce graphique est donné sous toutes réserves, car étant donné l'état très diffus des bandes, les mesures sont assez imprécises. D'autre part, il n'est pas certain que la loi de variation linéaire de $\frac{1}{L_a}$ reste valable dans le cas étudié.

Mais le graphique de la figure 23 nous permet d'affirmer que les couches des petits éléments carbonés déposés à basse température sont très distordues et que le traitement à 900°C réduit cette distorsion d'une manière considérable.

III C - Résonance paramagnétique électronique

L'étude de RPE sur le carbone obtenu par sublimation du graphite a déjà été effectuée par plusieurs auteurs.

I.S. Mac Lintock et J.C. Orr⁽¹⁸⁾ ont étudié les films condensés sur les poudres fines de plusieurs substrats (pyrex, silice, alumine).

Le résultat le plus simple est observé avec le carbone déposé sur le pyrex. Le dépôt de carbone produit un signal de RPE fin (largeur de l'ordre de 4 Gauss) et indiquant une concentration de centres paramagnétiques de l'ordre de 10^{-19} par gramme. Le nombre de centres paramagnétiques commence par croître légèrement par traitement thermique (dans le vide) vers 100°C. Aux températures plus élevées (à partir de 150°C), le nombre de centres décroît rapidement et s'annule après traitement à 500°C.

Le carbone déposé sur l'alumine manifeste un deuxième pic dans le nombre de centres paramagnétiques qui passent par un maximum après un traitement à 600°C puis décroît et s'annule après le traitement à 800°C. Les auteurs attribuent ce deuxième pic à l'interaction avec le support.

On observe le même effet du support sur la silice et les auteurs montrent que le deuxième pic disparaît si on prend

la précaution de dégazer celle-ci à 750°C avant d'effectuer le dépôt de carbone.

Ainsi, si l'on néglige l'interaction avec le support se manifestant par le deuxième pic, le résultat commun aux trois supports est l'existence d'un paramagnétisme initial à signal fin qui s'annule par traitement thermique au-dessus de 500°C.

On remarque que cette disparition de centres paramagnétiques présente un parallélisme incontestable avec les variations frappantes et brutales des propriétés optiques que nous avons observées dans le même domaine de température (paragraphe III A 2).

Antonowicz et ses collaborateurs⁽¹⁹⁾ ont éliminé le support pendant les mesures de RPE.

Dans ce but, ils ont simplement effectué la condensation du carbone sur la paroi du récipient qui contenait les électrodes portées à haute température; le détachement du carbone et le remplissage du tube scellé destiné au spectromètre magnétique s'opérait sans ouvrir le récipient.

Mais contrairement aux auteurs précédents, Antonowicz et coll. ne faisaient pas la sublimation dans le vide : ils introdui-

saient de l'Argon à des pressions comprises entre 2 et 50×10^{-2} mm Hg.

Ils ont constaté la présence d'une concentration initiale de centres de l'ordre de 10^{20} par gramme et la décroissance rapide de cette concentration par traitement thermique, les centres paramagnétiques disparaissant à peu près complètement par traitement au-dessus de 600°C .

Contrairement aux observations de Mac Lintock et Orr, ils ont constaté une croissance rapide de la largeur du signal sous l'effet du traitement thermique.

Des expériences de RPE ont été effectuées au laboratoire sur nos préparations par Madame H. Estrade.

Rappelons que les échantillons étaient détachés du support en Aluminium comme pour l'étude aux rayons X, qu'ils ont subi des traitements thermiques dans le vide dans les conditions indiquées au paragraphe II A 3.

Comme le détachement et le transfert des échantillons s'opéraient à l'air, on leur a fait subir un dégazage à 110°C dans le vide pendant six ou sept heures, les tubes porte-échantillon étant ensuite scellés.

Les conditions expérimentales diffèrent donc de celles de Mac Lintock et Orr par l'absence de support pendant le traitement thermique et pendant les mesures de RPE.

De ce point de vue, elles se rapprochent de celles d'Antonowicz et coll; par contre, elles en diffèrent par le fait que la sublimation se faisait dans le vide et non dans l'Argon (les auteurs polonais ont mis en évidence l'effet très sensible de la présence et de la pression d'Argon).

Dans les spectres RPE des carbones déposés sur support froid, les expériences effectuées au laboratoire mettent en évidence la présence d'une raie fine de largeur inférieure à 4 Gauss et d'une raie large d'environ 40 Gauss.

Il n'a pas été possible d'évaluer séparément le nombre de centres paramagnétiques correspondant aux deux signaux, les deux raies étant superposées. Le nombre global de centres est de l'ordre de 10^{20} par gramme.

Le traitement thermique à 600°C fait disparaître la raie fine en même temps que double la largeur de la raie large, le nombre de porteurs restant sensiblement le même.

Après traitement à 900°C, on n'observe aucun signal. Il n'est pas impossible que cette difficulté de détection provienne d'un élargissement excessif de la raie de résonance.

Nous pouvons conclure que la raie fine observée dans le produit initial est produite par des centres paramagnétiques localisés (radicaux libres) et que le traitement à 600°C fait disparaître ces centres.

Pour une raison qui n'est pas très claire, Mac Lintock et Orr observent uniquement ces centres.

Il est probable que la raie large est produite par les porteurs libres de conduction. Cette conclusion se trouve confirmée par le fait que le signal produit par les échantillons est très sensible à leur tassement dans le tube porte-échantillon.

Ce tassement a pour effet de rendre la raie large très dissymétrique (forme Dysonienne), ce qui est caractéristique des conducteurs métalliques.

Sous l'effet du tassement, les particules de carbone forment apparemment une masse continue d'aspect métallique et cette amélioration des contacts entre les particules explique le renforcement de l'effet de peau.

Il nous paraît difficile (compte tenu des différences dans les conditions expérimentales de préparation des dépôts de carbone) d'expliquer les différences entre les trois séries d'expériences.

Le caractère commun à ces trois séries d'expériences réside dans la variation importante des spectres de RPE sous l'effet de traitements thermiques à des températures atteignant 600°C.

CHAPITRE IV - DISCUSSION

IV A - Forme spectrale de la conductivité σ (absorption)

IV A 1. Lames de carbone déposées à froid.

Nous disposons maintenant de quelques indications permettant de discuter de la courbe de σ de la figure 11 :

a) la résonance paramagnétique électronique décèle la présence de centres paramagnétiques localisés qui seraient des radicaux libres.

b) l'espacement entre les couches indiqué par les rayons X est anormalement élevé ($3,90 \text{ \AA}$).

On peut supposer que ce sont les radicaux libres qui s'intercalent entre les couches et qui les empêchent d'être espacées d'une façon plus normale.

c) les rayons X indiquent également une distorsion anormalement élevée des couches carbonées élémentaires dont le diamètre est voisin de $25 \text{ \AA}$. On peut admettre que les radicaux intercalés entre les couches, qui les empêchent de se rapprocher mutuellement, produisent cette forte distorsion.

Compte tenu de a, b, c, on peut concevoir que la structure électronique des lames de carbone déposées à froid est très éloignée de celle du graphite.

On a déjà observé que des distorsions infiniment plus faibles causées par des atomes interstitiels modifient fortement la structure électronique des carbones graphitables⁽²⁰⁾.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que des distorsions tellement importantes modifient assez profondément la structure électronique au point qu'elle ne ressemble en rien à celle du graphite :

- il apparaît un seuil d'absorption au voisinage immédiat de $\hbar\omega = 0,2$ eV, ce qui donne aux lames déposées à froid le caractère d'un semi-conducteur intrinsèque.
- les valeurs de σ sont très faibles, comparées à celles du graphite - ce qui suppose une très faible densité d'états dans les bandes entre lesquelles s'opèrent les transitions.

Il faut toutefois souligner une propriété paradoxale de ces lames : la présence d'une petite concentration de porteurs de charge libres permanents (concentration indépendante de l'excitation thermique).

Ces porteurs se manifestent non seulement par la branche négative de ϵ_1 (figure 12) mais également par la valeur presque nulle de l'indice n à gauche du seuil de 0,2 eV.

Dans ce domaine spectral, les lames se comportent donc comme des conducteurs métalliques.

Si l'on pouvait les produire avec une épaisseur suffisante, elles manifesteraient une réflexion totale dans l'Infrarouge correspondant à $\hbar\omega < 0,2 \text{ eV}$ ($\lambda > 6 \mu$).

IV A 2. Effet des traitements thermiques à 600°C et à 900°C

Nous avons déjà signalé (paragraphe III A 3 et III A 4) que le traitement au-dessus de 500°C a pour effet d'augmenter considérablement l'absorption des lames et de l'approcher sensiblement de celle du graphite.

Nous savons maintenant qu'à cette évolution correspond :

- a) la disparition du signal fin dans le spectre RPE ;
- b) l'arrangement équidistant des couches carbonées élémentaires avec un espacement comparable à celle des carbonés graphitables ($3,45 \text{ \AA}$);
- c) une diminution considérable (environ 15 fois) des distortions dans le plan des couches élémentaires;
- d) l'absence de toute croissance du diamètre des couches (celles-ci se maintiennent aux environs de $25 \text{ \AA}$ comme dans les lames déposées à froid).

Les remarques a, b, c, d nous permettent maintenant de considérer les lames traitées au-dessus de 600°C comme un modèle orienté des carbonés graphitables.

Nous avons déjà signalé (paragraphe I A) que la désorientation des particules anisotropes dans ces carbones graphitables crée une diffusion de la lumière suffisamment intense pour rendre impossible toute mesure optique.

Avec les lames recuites, toute diffusion disparaît et nous pouvons estimer que leurs propriétés optiques transverses sont celles d'un carbone graphitable.

Nous avons déjà signalé (paragrapes III A 3 et III A 4) que le traitement thermique au-dessus de 600°C tend à rapprocher la forme spectrale de la conductivité σ (absorption interbande) de celle du graphite (figure 19).

La courbe $\sigma = f(h\nu)$ du graphite présente un maximum (un peu au-dessus de 0,8 eV) que la théorie permet d'attribuer au terme γ_1 d'interaction entre deux atomes de carbone appartenant à deux couches premières voisines et situés l'un au-dessus de l'autre.

Ce maximum ne s'observe pas sur les lames recuites à 600°C et à 900°C, ce qui est naturel parce qu'il est impossible d'assigner un terme γ_1 à un carbone turbostratique dans lequel les couches élémentaires sont équidistantes mais désorientées par des rotations dans leur plan.

On peut par contre admettre que, dans un carbone turbostratique, l'équivalent de la distance la plus courte entre deux atomes

de carbone appartenant à deux couches premières voisines peut être remplacé par une distribution de distances dont le minimum se trouve à $3,45 \text{ \AA}$; le centre de gravité de cette distribution doit correspondre à une distance un peu supérieure à ce minimum.

On peut donc envisager que l'équivalent du terme γ_1 serait dans ce cas un terme d'interaction entre deux couches premières voisines mutuellement désorientées dans leur plan.

Il nous paraît raisonnable d'attribuer à ce terme le coude observé dans les courbes de σ un peu au-dessus de 0,6 eV et d'en déduire, par analogie avec ce que donne le graphite, que cette interaction intercouche est en moyenne de l'ordre de 0,3 eV.

Il ne peut s'agir que d'une interaction électronique sans rapport simple avec l'énergie de cohésion intercouches.

IV B - Forme spectrale de la composante réelle ϵ_1 de la constante diélectrique.

Nous avons déjà signalé (paragraphe I D 2) que les porteurs libres se manifestent dans le graphite⁽²⁾ par la branche négative de $\epsilon_1 = f(\hbar\omega)$ dans le domaine des énergies inférieures à 0,15 eV.*

Dans les lames de carbone déposées sur support froid, la branche négative de ϵ_1 s'observe dans le domaine $\hbar\omega < 0,4$ eV (figure 12).

Dans les lames traitées à 600°C et à 900°C, ϵ_1 reste négatif dans tout le domaine de l'Infrarouge.

* Cette indication sur l'intervention des porteurs libres dans le graphite appelle des réserves, formulées d'ailleurs par Taft et Philipp.

Dans la mesure où la séparation de ϵ_1 et ϵ_2 dans les données des spectres de réflectance faisait appel à la transformation de Kramers-Kronig, il est plus que douteux que les valeurs de ϵ_1 soient valables dans le domaine des énergies inférieures à 0,15 eV, les données de réflectance ne s'étendant pas aux fréquences très faibles.

La forme de $\sigma(\omega)$ obtenue par Taft et Philipp conduit à l'attribuer uniquement aux transitions interbandes.

Dans ces conditions, la transformation de Kramers-Kronig ne peut pas donner de renseignement sur les porteurs libres (voir aussi notre remarque du paragraphe I C 3).

Ainsi, alors que le traitement thermique rapproche le spectre d'absorption $\sigma = f(\hbar\omega)$ de celui du graphite, ce traitement thermique éloigne complètement la forme spectrale de ϵ_1 de celle du graphite.

La contribution optique des porteurs libres de charge devient prépondérante dans ces lames que nous avons considérées comme modèle de carbone graphitable non graphité.

Nous pouvons écrire :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{1b} + \epsilon_{1f}$$

en appelant ϵ_{1b} la contribution des transitions interbandes à ϵ_1 et ϵ_{1f} la contribution des électrons libres à ϵ_1 .

Pour estimer les valeurs de ϵ_{1f} , il faut donc déduire des valeurs expérimentales la contribution de ϵ_{1b} . Cette grandeur peut être atteinte par la transformation de Kramers-Kronig effectuée sur $\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$ (formule 2 du paragraphe I B - voir aussi la remarque du paragraphe I C 3).

Cette transformation doit s'effectuer sur un grand domaine de fréquences alors que nos propres valeurs de σ ne sont mesurées que jusqu'à 1 eV.

Nous avons tout de même tenté d'effectuer cette transformation en utilisant la méthode suivante : les valeurs de ϵ_2 que nous

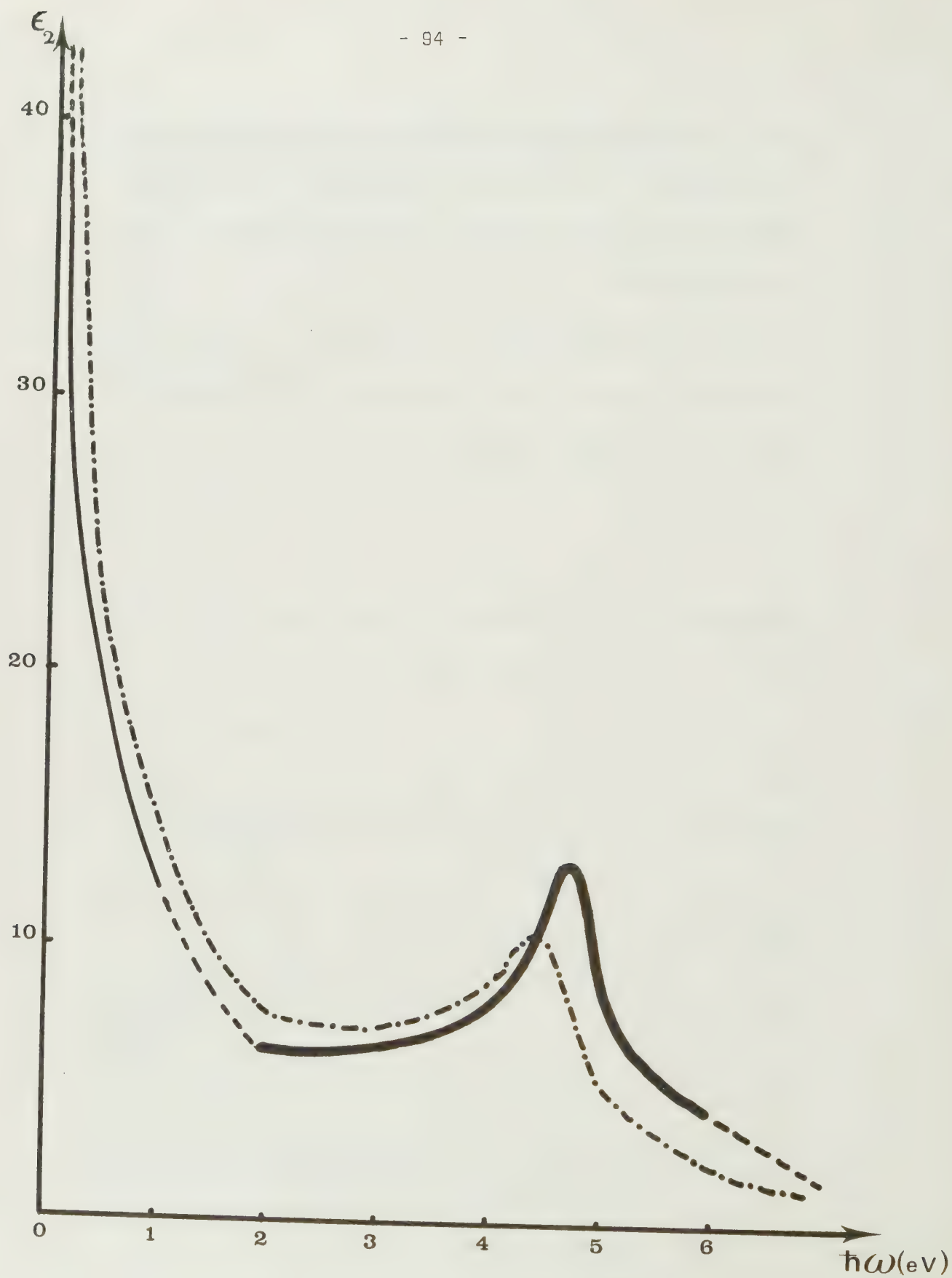


Fig. 24 - $\epsilon_2 = 2nk$ pour : le graphite d'après Philipp et Taft (---.)
 le graphite d'après Ergun (trait épais)
 les lames minces traitées à 900° (trait fin)

avons mesurées sont raccordées à celles d'Ergun et coll.⁽⁴⁾
- déterminées entre 2 et 6 eV (figure 24) -; elles sont
ensuite raccordées à celles de Taft et Philipp⁽²⁾ entre
6 et 25 eV.

C'est l'ensemble de la forme spectrale de ϵ_2 construite de
la sorte qui est utilisée dans la transformation de Kramers-
Kronig.

Nous avons utilisé de préférence dans le domaine compris entre
2 et 6 eV les données d'Ergun car elles nous paraissent plus
précises que celles de Taft et Philipp.

Dans l'ultraviolet lointain, nous avons utilisé les données
expérimentales de Taft et Philipp qui sont les seules dont
on dispose.

On peut reprocher à cette méthode le fait de raccorder les
valeurs de ϵ_2 mesurées sur des lames non graphitées à des
résultats obtenus sur un monocristal de graphite. A cette
objection, nous pouvons répondre :

a) on peut estimer a priori que les différences d'organisation
d'un carbone se répercutent surtout dans le domaine de fai-
bles énergies (au voisinage des arêtes de la première zone
de Brillouin) et que les différences qui peuvent exister
dans le domaine visible et ultraviolet doivent être relati-
vement faibles.

b) la figure 24 montre une analogie certaine entre la courbe de ϵ_2 que nous avons obtenue dans le domaine Infrarouge et celle de Taft et Philipp (voir aussi la figure 19 pour les lames traitées à 900°C).

Afin d'être le plus près possible de l'état des propriétés optiques du graphite, nous avons opéré la transformation de Kramers-Kronig uniquement sur les valeurs de ϵ_2 obtenues sur les lames traitées à 900°C.

c) Taft et Philipp⁽²⁾ ont mesuré le spectre de réflectance sur les faces polies de carbone dit "vitreux". Il s'agit d'un carbone compact et dur, non graphitable, dans lequel les dimensions des particules et les dimensions des pores sont très faibles par rapport aux longueurs d'onde utilisées.

Dans ce carbone, les éléments structuraux sont complètement désorientés et malgré cela, il ne produit aucune diffusion des radiations incidentes à cause de la finesse de sa texture : les réflexions observées sont spéculaires.

Le spectre de réflectance observé présente une similitude frappante avec celui du monocristal de graphite dans le domaine du visible et de l'ultraviolet.

Les différences observées peuvent être attribuées à la désorientation de la matière dans le carbone "vitreux".

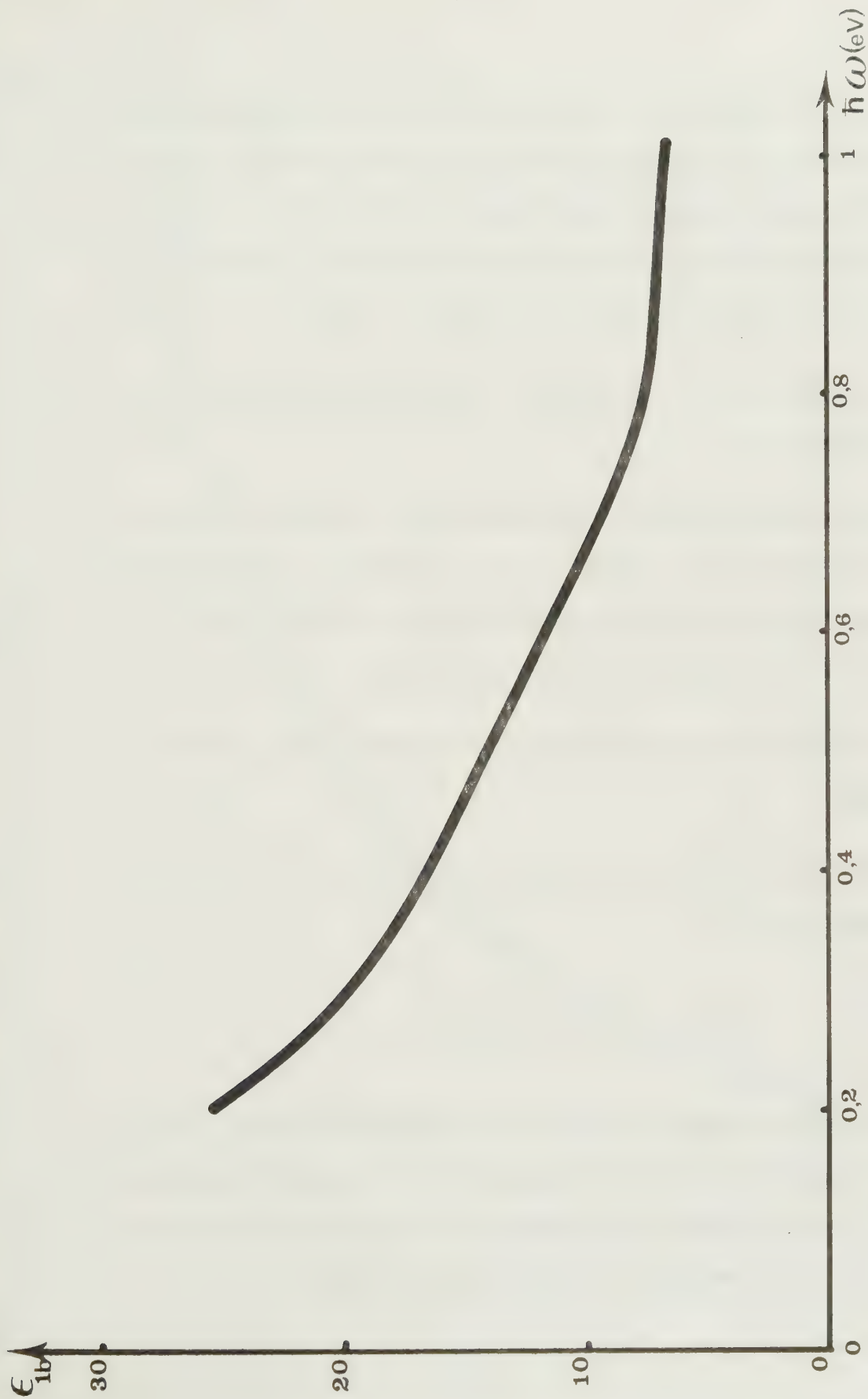


Fig. 25 - $\epsilon_{1b} = f(\hbar\omega)$ obtenue en appliquant la transformation de Kramers-Kronig à la fonction ϵ_2 de la fig. 24.

Il est probable que ce type de carbone est encore plus éloigné de l'état du graphite que nos lames traitées à 900°C. La similitude des spectres de réflectance dans le domaine visible et ultraviolet nous paraît fournir un argument important en faveur de notre procédé d'extrapolation de ϵ_2 .

Le résultat de la transformation Kramers-Kronig est donné sur la figure 25.

Nous pouvons considérer les ordonnées de la figure 25 comme la meilleure forme approchée de ϵ_{1b} dont on peut disposer actuellement pour les lames de carbone traitées à 900°C. Comme prévu, les valeurs de ϵ_{1b} sont positives.

La figure 26 donne l'estimation de la forme de ϵ_{1f} pour ces lames.

Nous allons essayer d'appliquer à cette courbe la formule de Drude-Zener (7) :

$$(7) \quad \epsilon_{1f} - 1 = - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

a) Dans une première tentative de confrontation, nous avons essayé de voir si les ordonnées de la figure 26 s'accordent avec la formule 7 en admettant que la fréquence de plasma ω_p et le temps de relaxation τ sont constants.

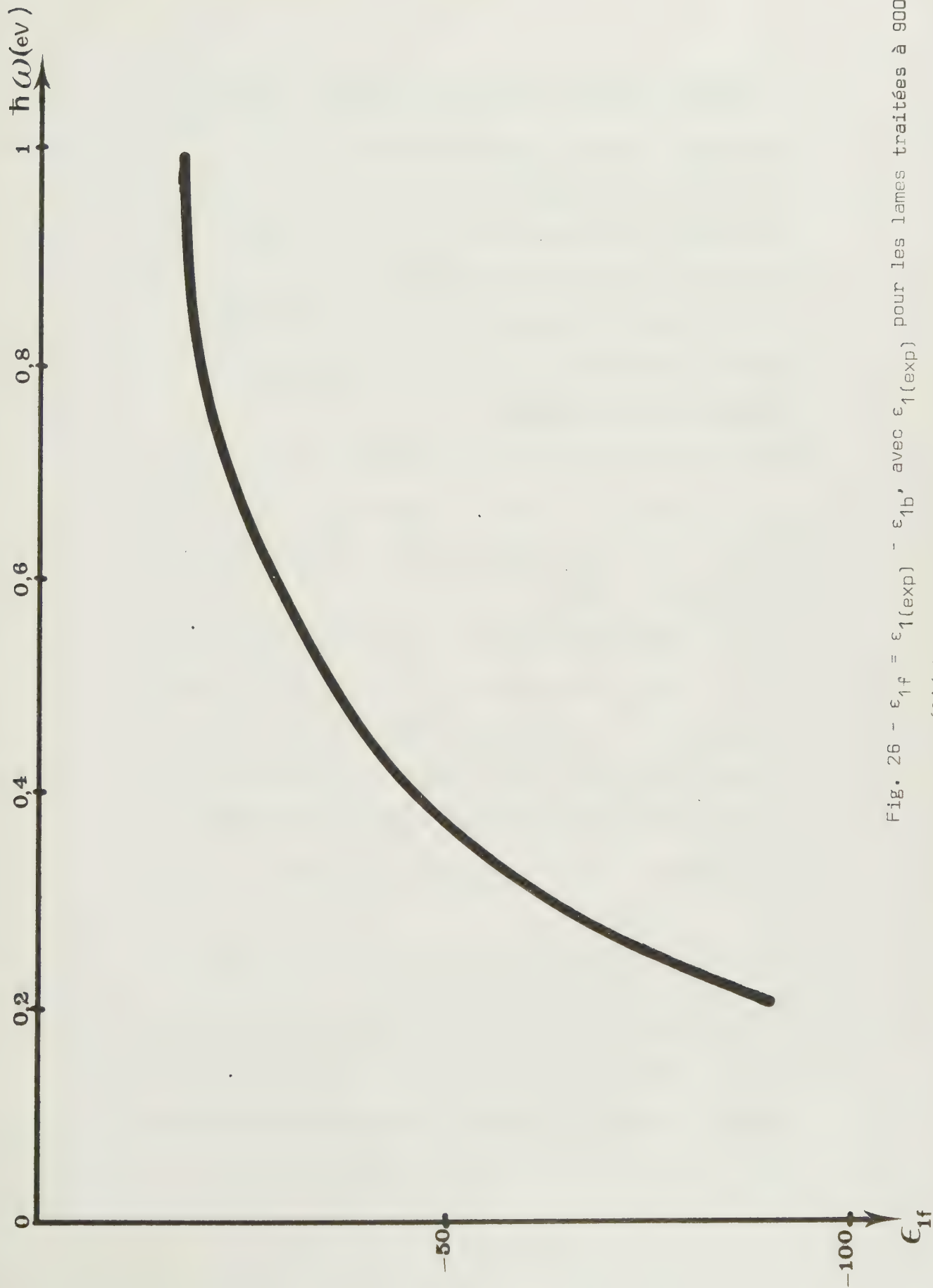


Fig. 26 - $\epsilon_{1f} = \epsilon_{1(\text{exp})} - \epsilon_{1b'}$ avec $\epsilon_{1(\text{exp})}$ pour les lames traitées à 900°C.
 (l'échelle des ordonnées n'est pas la même que celle de la Fig. 26
 ni que celle de la Fig. 20).

Nous avons constaté l'impossibilité complète d'obtenir un accord même qualitatif par cette méthode.

- b) Nous avons essayé ensuite d'appliquer la formule 7 en recherchant le meilleur accord entre cette formule et les ordonnées de la figure 26 en admettant toujours que ω_p est une constante et en faisant varier τ de façon à obtenir un accord satisfaisant entre les ordonnées calculées et mesurées expérimentalement.

Cet accord devient possible à condition d'admettre que τ varie entre $0,15 \times 10^{-14}$ sec. (au voisinage de 0,2 eV) et $0,30 \times 10^{-14}$ sec. au voisinage de 1 eV, ω_p étant alors pris égal à $60 \times 10^{+14}$ sec.⁻¹.

Cet accord satisfaisant pour ϵ_{1f} ne pourrait être concluant qu'à la condition de conduire à des valeurs de σ_f faibles par rapport aux ordonnées de la courbe σ de la figure 19; en effet, la forme de cette courbe nous a conduit à l'attribuer presque exclusivement aux transitions interbandes.

Or les valeurs de σ_f calculées par la formule

$$\sigma_f = \frac{\omega_p^2}{4 \pi} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

(avec les valeurs de ω_p et de τ acceptables pour la courbe de ϵ_{1f}) conduit à des valeurs de σ_f plusieurs fois supérieures à celles de la figure 19 et d'ailleurs, présentant une forme rapidement décroissante à partir des basses

fréquences, en désaccord complet avec les données des expériences.

Pour éviter cette dernière difficulté, il est nécessaire d'admettre que τ reste supérieur à 3×10^{-14} sec. dans tout le domaine spectral exploré et de conclure que, dans ce domaine de fréquences, les lames de carbone traitées au-dessus de 600°C se comportent comme des lames métalliques - ce qui a déjà été constaté pour les lames déposées sur support froid (dont l'indice n est pratiquement nul au-dessous de 0,2 eV).

Ce résultat paraît paradoxal étant donné le faible diamètre des couches carbonées et la concentration assez élevée des défauts : ce type de structure devrait entraîner des valeurs assez faibles de τ .

- c) Ayant été conduits à admettre $\tau > 3 \times 10^{-14}$ sec. par la forme spectrale de σ , nous sommes amenés à négliger $\frac{1}{\tau^2}$ par rapport à ω^2 dans la formule (7) et à écrire :

$$(9) \quad \epsilon_{1f} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

La confrontation de cette formule avec les ordonnées de la figure 26 nous conduit à constater l'impossibilité d'admettre une valeur fixe de la fréquence de plasma ω_p .

La courbe de la figure 26 ne peut s'interpréter à l'aide de l'équation (9) qu'en admettant que ω_p croît de façon continue avec la fréquence incidente croissante.

La valeur de ω_p est de l'ordre de $30 \times 10^{14} \text{ sec.}^{-1}$ au voisinage de 0,2 eV et atteint $60 \times 10^{14} \text{ sec.}^{-1}$ au voisinage de 1 eV.

Rappelons l'expression de ω_p :

$$(8) \quad \omega_p = \frac{4\pi N_0 e^2}{m_a}$$

L'impossibilité d'attribuer une valeur constante à ω_p signifie nécessairement que la masse optique m_a varie avec l'énergie des photons incidents.

Ceci voudrait dire - dans la mesure où l'on peut associer la masse optique et la masse effective (formule 12) - que la courbure des bandes d'énergie (analogues à celle de la figure 1) varie d'une manière considérable dans l'espace de Brillouin : dans les transitions intrabandes, un porteur libre reste sur la même bande mais les points qui le représentent se déplacent fortement le long d'une même bande sous l'effet d'un photon incident de l'ordre de 1 eV.

Il faut d'ailleurs rappeler que la théorie de Drude-Zener est en fait établie pour les porteurs libres à surface de Fermi sphérique, ce qui n'est pas le cas du graphite et des carbones.

Nous avons constaté la variation de m_a dans le cas de nos lames de carbone : il est possible que le même phénomène existe pour le graphite, pour lequel on manque de donnée expérimentale précise actuellement.

CHAPITRE V - CONCLUSIONS

Nous avons montré que la sublimation du graphite, avec la vapeur déposée sur support froid, conduit à une véritable "dégraphitisation" du graphite.

Les lames condensées sont formées de couches carbonées de faible diamètre ($25 \text{ \AA}$), fortement orientées parallèlement à la surface de dépôt.

Les couches elles-mêmes et les empilements qu'ils forment sont fortement distordus.

Il en résulte des propriétés optiques dans l'Infrarouge très éloignées de celles du graphite : les lames possèdent les propriétés d'un semi-conducteur à seuil d'excitation voisin de 0,2 eV, mais cette propriété est compliquée par la présence permanente d'un petit nombre de porteurs libres.

Il est probable que la distorsion structurale, aussi bien que les propriétés très particulières de ces lames soient liées à la présence de nombreux radicaux libres, détectés par la résonance paramagnétique électronique. Ceux-ci pourraient être constitués par des groupements C_2 ou C_3 par exemple.

Le traitement thermique de ces lames de carbone déposées à froid fait évoluer leur structure électronique vers celle du graphite - ce qui se manifeste par la tendance des courbes de la conductivité optique σ à se rapprocher de celle du graphite.

Mais en même temps, dans les propriétés optiques de ces lames, les porteurs de charge libres se manifestent d'une manière beaucoup plus intense que dans le graphite - ce qui conduit à admettre que la concentration des porteurs libres est plus élevée dans ces carbones turbostratiques que dans le graphite.

Ces porteurs libres étant permanents, il faut admettre l'existence, au sein de ces carbones, d'une forte concentration de défauts jouant le rôle d'accepteurs d'électrons et prélevant les électrons sur la bande de valence.

Il n'est pas impossible que ce type de défauts résulte de la destruction des radicaux libres, avec leur intégration imparfaite dans la structure des carbones.

Les rayons X ont montré que la structure des lames recuites vers 900°C est assez proche de celle des carbones graphitables préparés vers 1000°C.

Nous avons donc admis que ces lames recuites fournissent un bon modèle orienté pour l'étude optique des carbones graphitables non graphités.

Notre travail a fourni donc les premiers résultats sur les spectres optiques fondamentaux de carbones graphitables.

Nous avons en même temps créé une méthode permettant d'étudier le phénomène de graphitisation en suivant l'évolution des paramètres optiques fondamentaux sur des échantillons orientés.

Le prolongement du travail est la suite logique des expériences que nous venons d'exposer. Jusqu'à maintenant, il s'était heurté à une difficulté technique majeure : l'impossibilité de dépasser 900°C sur un support optiquement transparent.

A la fin de ce travail, nous avons réussi à réaliser une technique consistant à transférer la lame déposée par sublimation du graphite sur un support capable de supporter des températures allant jusqu'à 3000°C (carbone "vitreux").

Les traitements thermiques à des températures assez élevées pour permettre la graphitisation deviennent possibles et on peut alors envisager de transférer des lames plus ou moins graphitées dans ces conditions sur un nouveau support optiquement convenable.

Nous avons montré au cours de notre travail le rôle important joué par les porteurs libres.

Les propriétés optiques des carbones sont affectées par ces porteurs surtout dans le domaine de fréquences faibles.

Il nous paraît donc extrêmement important de prolonger l'étude également en étendant le domaine spectral vers les photons dont l'énergie est de l'ordre de quelques centièmes d'électrons-Volt (Infrarouge lointain).

Ainsi nous voyons le prolongement de ce travail à la fois dans le domaine des températures de traitement élevées et dans le domaine des radiations optiques dans l'Infrarouge de grande longueur d'onde.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Herpin, J. Rappeneau, M. Yvars, M. Barrachin et R. Setton.
Propriétés thermiques du Carbone - "Les Carbones"
Masson et Cie - Paris (1965) 595.
- (2) E.A. Taft et H.R. Philipp. Phys. Rev. 138 A (1965). 197.
- (3) F. Seitz. The Modern Theory of Solids.
Mac Graw-Hill. New-York (1940).
- (4) J.B. Yasinsky et S. Ergun. Carbon 2 (1965). 355.
S. Ergun, J.B. Yasinsky et J.R. Townsend.
Carbon 5 (1967). 403.
- (5) T.S. Moss. Optical Properties of Semi-conductors
Butterworths. Londres. (1961) 246.
- (6) J.C. Phillipps. Solid State Physics. Academic Press.
New-York. 18 (1966). 55.
- (7) Y. Ychikawa et K. Kobayashi. Carbon 3 (1966). 401.
- (8) W.S. Boyle et P. Nozières. Phys. Rev. 111 (1958). 782.
- (9) J.C. Slonczewski et P.R. Weiss. Phys. Rev. 99 A (1955) 636.
- (10) M.S. Dresselhaus et J.G. Mavroides. Carbon 1. (1964). 263.
- (11) P. Nozières et D. Pines. Phys. Rev. 113. (1959). 1254.
- (12) L.B. Leder et J.A. Suddeth. J. Appl. Phys. 31. (1960). 1422.
N.R. Whetten. Bull. Am. Phys. Soc. 9. (1964). 536.
- (13) M. Born et E. Wolf. Principle of Optics.
Pergamon Press. London and New-York. (1959)

- (14) F. Abelès. "Methods for determining optical parameters of thin films". Progress in Optics. II.
North Holland Publisher Company. Amsterdam (1963)
- (15) B.E. Warren. Phys. Rev. 59. (1941). 693.
- (16) A. Bouraoui. Bull. Soc. Franç. Miner. 88 (1965). 633.
- (17) C. Schiller et J. Méring et P. Cornuault et F. du Chaffaut.
Carbon 5 (1967). 507.
- (18) I.S. Mac Lintock et J.C. Orr. Carbon. 5. (1967). 291.
- (19) K. Antonowicz, S. Orzeszko. F. Rozploch, T. Szczurek
Carbon 5 (1967). 261.
- (20) M.C. Robert-Picard. Thèse. Paris 1969.

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : Mme LEVY née AMEDEV-MANNHEIM

Prénoms : Claire, Jeannine

Né (e) le 17 Octobre 1937 à PARIS XVIème Dép^t Seine

SUJETS

1ère THESE : " Spectres optiques fondamentaux (dans l'infrarouge) des lames minces de carbone formées par la sublimation du graphite. Effets des traitements thermiques ."

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 1er Juillet 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



L. Gauthier

